LEHRBUCH

DER

MIKROCHEMIE

VON

FRIEDRICH EMICH

O PROFESSOR AN DER TECHN HOCHSCHULE GRAZ
KORR MITGLIED DER AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN WIEN
DR PHIL H C , DR -ING EHRENH

ZWEITE, GÄNZLICH UMGEARBEITETE AUFLAGE

MIT 83 TEXTABBILDUNGEN

MÜNCHEN · VERLAG VON J. F. BERGMANN · 1926

Aus dem Vorwort zur ersten Auflage.

Wenn auch die mikrochemische Literatur gegenwärtig noch nicht als sehr umfangreich bezeichnet werden kann, so wird doch schon vielleicht mancher Chemiker bei der schier verwirrenden Fülle seiner Gesamtliteratur den Wunsch nach einer Zusammenstellung empfunden haben, welche aus der Menge des auf mikrochemischem Gebiete Bekannten dasjenige heraushebt, was von allgemeinem Interesse ist. Diesem Wunsch soll das vorliegende kleine Werk entsprechen. Es wendet sich zunächst an alle, die an der von K. Haushofer und Heinrich Behrens inaugurierten Arbeitsweise Interesse haben. Weiter darf aber vielleicht bemerkt werden, daß die Mikrochemie seit Behrens mehrfachen Ausbau erfahren hat, auch die quantitative Richtung scheint mir heute schon für eine zusammenfassende Darstellung reif zu sein.

Im allgemeinen habe ich keine ausführlichen Begründungen dafür gegeben, warum man einen Versuch gerade so macht, wie er beschrieben wird. Das Büchlein ist ja zunächst nicht für den Anfänger geschrieben und der Vorgeschrittene wird sie bei einigem Nachdenken oder Nachlesen leicht selbst finden. Das wird ihm mehr nützen, als wenn er sie allzu bequem im Lehrbuch findet. Auch möchte ich den Wunsch wiederholen, daß die mikrochemischen Methoden in Hinkunft mehr Berücksichtigung als bisher in den Unterrichtslaboratorien finden sollten[1]. Denn es ist meine feste Überzeugung, daß der Lehrer für die in dieser Richtung aufgewendete Mühe reichlich entschädigt werden würde. Das Arbeiten mit kleinen Mengen schärft die Fähigkeiten von Hand und Auge in hervorragender Weise und die mikrochemischen Reaktionen führen den Praktikanten in eine Welt neuer und schöner Erscheinungen ein.

Es ist mir noch eine angenehme Pflicht, einer Reihe von Persönlichkeiten für die Förderung zu danken, welche sie mir zuteil werden ließen. So Sr. Exzellenz Herrn Geh. Rat Prof. Dr. Emil Fischer (Berlin) für Mitteilungen über Mikropolarisation, den

[1]) Vgl. den Vortrag über mikrochemische Analyse, gehalten auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Königsberg i. Pr. 1910. Naturwissenschaftliche Rundschau, 1910, S. 585.

Herren Professoren Geh Hofrat Dr O Lehmann (Karlsruhe) und Dr N Schoorl (Utrecht) fur die Erlaubnis zur Benutzung ihrer Publikationen und Herrn Prof Schoorl uberdies fur wertvolle Privatmitteilungen, endlich namentlich auch meinem Freunde Herrn Prof Dr R Scharizer (Graz) fur kritische Durchsicht des Kapitels uber die optischen Eigenschaften

An manchen Stellen des Buchleins wird man vielleicht eine eingehendere Benutzung der H Behrensschen Anleitungen vermissen Dazu mußte ich bemerken, daß sie mir von zustandiger Seite nicht gestattet worden ist Ich war deshalb fast durchwegs genotigt, die Behrensschen Angaben einer Nachprufung zu unterziehen, soweit sie fur das Werkchen in Betracht kamen und soweit mir nicht schon fruhere Erfahrungen zur Verfugung standen, und von jenen Angaben nur dasjenige auszuwahlen, was ich auf Grund eigener Beobachtung empfehlen kann

Graz, im Juni 1911

Vorwort zur zweiten Auflage.

Wohl wenige Zweige der naturwissenschaftlichen Experimentalarbeit konnen in den letzten funfzehn Jahren eine ahnlich schnelle Entwicklung aufweisen, wie das Gebiet der chemischen Mikromethoden Wenn auch in den Jahren 1910 und 1911 die Ziele und Hauptgedanken, nach denen der weitere Fortschritt erfolgen durfte, bekannt gewesen sind, so ist doch die Fulle der seither geleisteten Arbeit außerordentlich groß, es sei in dieser Hinsicht namentlich an die quantitativen Methoden erinnert

Darnach war es selbstverstandlich, daß die Herausgabe der zweiten Auflage des (seit mehr als funf Jahren im Buchhandel vergriffenen) vorliegenden Werkchens eine weitgehende Umarbeitung verlangte Wenn es dabei im einzelnen vielfach ein anderes Gewand erhalten hat, so bin ich doch den Hauptaufgaben treu geblieben, die mir seinerzeit vorgeschwebt sind Das Buch soll nach wie vor zunachst ein Wegweiser sein, der dem Lernenden eine Ubersicht uber das Bestehende gibt und ihm damit die Aneignung einer Reihe von wichtigen Methoden ermoglicht Ferner soll es im allgemeinen uber die geschichtliche Entwicklung des Gebietes orientieren und endlich namentlich auch zu weiterem Vordringen aneifern In diesem Zusammenhang glaubte ich besonders mit Literaturangaben nicht sparen zu sollen, eine Aufgabe, die dadurch wesentlich erleichtert wurde, daß das dazu notwendige Material hier seit Jahren gesammelt wird Es hat, nebenbei bemerkt, auch als Grundlage fur die Berichte uber die Fortschritte der Mikrochemie gedient, welche Berichte teils von

mir, teils von Herrn Dr. Benedetti-Pichler in der „Cothener Chemiker-Zeitung“ und in der „Mikrochemie“ veröffentlicht worden sind, bzw. noch veröffentlicht werden sollen.

Inwieweit es mir gelungen ist, in den angedeuteten Richtungen einen brauchbaren Weg einzuschlagen, kann ich selbst nicht beurteilen, doch habe ich mich natürlich sehr bemüht, die Darstellung so gewissenhaft und so objektiv als möglich zu gestalten. Sollte sie da und dort verbesserungsbedürftig sein, so werde ich Ratschläge, die mir von Fachgenossen erteilt werden, nach wie vor dankbar entgegennehmen.

Bezüglich der quantitativen organischen Mikroanalyse sei bemerkt, daß ich nur die Grundlagen der Preglschen Methoden angeführt und betreffend die Einzelnheiten auf die Originalarbeiten verwiesen habe. Das Eine schien mir ausreichend, weil Pregls Buch überall vorhanden sein muß, wo Interesse für quantitative Mikroanalyse besteht, und das Andere hielt ich im Interesse der Vollständigkeit für geboten.

Ein Blick über das Gesamtgebiet lehrt, daß die Mikrochemie ein stattliches, auf festem Grund stehendes Gebäude darstellt. Freilich harrt noch mancher Flügel des Ausbaues und auch die innere Einrichtung wird da und dort vervollständigt werden müssen[1]. In ersterer Hinsicht denke ich namentlich an die „Spurensuche“, wie man die Ermittlung kleiner Mengen von Stoffen nennen könnte, die mit großen Mengen anderer Substanzen vermischt oder verbunden sind. Wie wichtig und wie schwierig dieses Gebiet ist, haben gerade die Erfahrungen der allerjüngsten Zeit bewiesen, es ist z. B. nicht notwendig, auf die Untersuchungen von Haber, Riesenfeld u. a. über den Nachweis von Goldspuren im Quecksilber aufmerksam zu machen. Wenn ich aber doch einen Augenblick bei diesem Gegenstand verweile, so geschieht es, um auf die außerordentliche Wichtigkeit der Spurensuche in geochemischer Hinsicht zu verweisen. Wir können vielleicht hoffen, daß die Lehre vom Atombau einmal das Rätsel lösen wird, weshalb einige Elemente häufig, einige selten und andere sehr selten sind, d. h. weshalb die Natur gewisse Gruppierungen von Protonen und Elektronen gegenüber anderen Gruppierungen bevorzugt, das wichtigste aber wäre meines Erachtens zunächst eine möglichst genaue Kenntnis über die Verbreitung der Grundstoffe in dem Sinne, daß vor allem auf ihr spurenweises Vorkommen vollkommener als bisher Rücksicht genommen werden würde. Natürlich hängt das Gebiet aufs innigste

[1]) Einige Themen, die meines Erachtens eine weitere Verfolgung oder Durcharbeitung verdienten, sind im Text mit dem Zeichen # versehen.

mit dem Problem der „Rein"-Darstellung der Stoffe zusammen, denn in beiden Fallen geht man von einer Mischung $A_\infty + A_0$ aus, im einen Fall interessiert der in großer Menge vorhandene Bestandteil A_∞, im anderen die Spur A_0

Auf dem Gebiete der Schnellmethoden durfte gleichfalls noch viel dankbare Arbeit zu leisten sein

---

Allen, die mir bei der Abfassung der vorliegenden Auflage irgendwie beigestanden sind, sage ich hiefur den herzlichsten Dank, er gebuhrt ganz besonders den Herren Prof Dr W Bottger (Leipzig) und Prof Dr L Rosenthaler (Bern), die mir teils durch freundliche Ratschlage, teils durch die Erlaubnis zur Benutzung ihrer Werke wertvolle Dienste erwiesen haben Die Herren Dr A Benedetti-Pichler und Dr E Schwarz-Bergkampf haben bei der Verbesserung der Burstenabzuge eifrigst mitgeholfen

Graz, im Juni 1926

F. Emich.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Spezielle Reaktionen

1 Klasse Methanderivate

2 Klasse Isocyclische Verbindungen

Seite

Abkurzungen

A = (Liebigs) Annalen der Chemie
B = Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Berlin
C = Chemisches Zentralblatt
Ch Z = Cothener Chemiker-Zeitung
Fr = (Fresenius) Zeitschr fur analyt Chemie
J pr = Journal fur prakt Chemie
M = Monatshefte fur Chemie
Mch = Mikrochemie (Wien)

Behrens-Kley, M A = Behrens-Kley, Mikrochemische Analyse, Leipzig und Hamburg 1915
Behrens-Kley, O A = Behrens-Kley Organ mikrochem Analyse, Leipzig 1922
Bottger = Wilh Bottger, Qualit Anal Leipzig 1925
Haushofer = Haushofer, Mikroskop Reaktionen, Braunschweig 1885
Hoppe-Seyler-Thierfelder = Hoppe-Seyler-Thierfelder, Handb d physiolog u patholog-chem Analyse Berlin 1924
Mayrhofer, Az = A Mayrhofer Mikrochemie d Arzneimittel u Gifte, Wien und Berlin 1923
Methoden = Emich, Methoden d Mikrochemie (Abderhaldens Handb d biol A M I 3 Wien u Berlin)
H Meyer O A = Hans Meyer, Analyse u Konstitutionsermittlung organ Stoffe Berlin 1922
Praktikum = Emich, Mikrochem Praktikum, Munchen 1924
Pregl, O M = Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, 2 Aufl Berlin 1923
Rosenthaler = Rosenthaler Nachweis organ Verbindungen Stuttgart 1923 (Margosches XIX/XX)
Rudisule = A Rudisule, Nachweis, Bestimmung u Trennung d chem Elemente, Bern
Schoorl s B = N Schoorl, Beitrage zur mikrochemischen Analyse Wiesbaden 1909 S-A aus Fr 46, 47 48 (1907—1909)
Stahler-Tiede-Richter = Stahler-Tiede-Richter, Handbuch d Arbeitsmethoden i d anorg Chemie Leipzig
s Vorwort S V

seits das ihr Eigentumliche wesentlich die Methoden sind Naturlich kann es sich sowohl um die qualitative wie um die quantitative Seite der Prozesse handeln Im allgemeinen wird die erstere um so mehr hervortreten, je mehr wir uns der Grenze der Wahrnehmbarkeit nahern, denn jede Messung erfordert ja die wiederholte Beobachtung der „Einheit" — Außer diesem, dem exakt messenden Weg, ist allerdings in der Chemie noch ein anderer moglich indem wir namlich bei bekannten Substanzen zunachst von bekannten Mengen ausgehen und diese nach und nach teilen, bis das betreffende Phanomen eben noch beobachtet werden kann, gelangen wir mittels vergleichender Versuche auch zu Vorstellungen uber die Mengen in jenen Fallen, in welchen wir von diesen Mengen zunachst nichts wissen Man kann mittels dieser Methode Schatzungen vornehmen, die, wie Dennstedt[1] gefunden hat, eine Genauigkeit von 1—2% erreichen

Eine qualitative Reaktion ist im allgemeinen um so besser, mit je kleineren Stoffmengen sie gelingt Daß das Mikroskop, welches von Andreas Sigismund Marggraf (1709—1782) in den Dienst der Chemie eingefuhrt wurde, ein in dieser Hinsicht geeignetes Hilfsmittel ist, erhellt wohl ohne weiteres N Schoorl[2] gibt z B an, daß man in der Proberohre nur etwa 0,01 mg Eisen als Berlinerblau wahrnehmen konne, unter dem Mikroskop aber leicht 0,000002 mg So kann eine und dieselbe Reaktion je nach der Arbeitsweise von verschiedener Empfindlichkeit sein

Man kann ferner eine „theoretische" und eine „praktische" Empfindlichkeit unterscheiden Die erstere wird mit der kleinsten Stoffmenge zusammenhangen, an der die fur den betreffenden Fall charakteristischen Kennzeichen wahrnehmbar sind, und sie stellt zugleich die außerste erreichbare Empfindlichkeitsgrenze (Reizschwelle) dar, die letztere hangt von der Stoffmenge ab, mit der das Experiment tatsachlich noch durchgefuhrt werden kann Wenn ich z B von einer mit Wasserstoff gefullten Geißler-Rohre so viel abblende, daß die Linie H_α im Spektroskop gerade noch als winziges Sternchen sichtbar bleibt, so entspricht die wirksame Wasserstoffmenge der „theoretischen" Empfindlichkeit, sie wird von der Großenordnung eines Billionstel-Milligramms gefunden[3] Die praktische Empfindlichkeit ist hingegen durch die kleinste Gasmenge gegeben, die zur Fullung der ganzen, moglichst klein dimensionierten Spektralrohre notwendig erscheint Mit Wasserstoff hat man Versuche letzterer Art vielleicht noch nicht gemacht, wohl aber wissen wir aus den Arbeiten von Soddy[4], daß etwa 10^{-10} g Helium zum spektroskopischen Nachweis praktisch erforderlich sind

---

[1] B **44** (1911) S 5
[2] Fr **46** (1907) 659
[3] Wiener Akadamie-Berichte, math-naturw Cl **109**, IIa Mai 1900
[4] Großmanns Fortschr d Chemie, Physik usw 1 (1909) 11

Ebenso werden wir bei mikrochemischen Krystallfallungen stets eine große Zahl von Individuen erhalten, von denen doch in der Regel ein einziges ausreichen mußte, um die Gegenwart des fraglichen Stoffes darzutun Wir erkennen, daß die theoretische und die praktische Empfindlichkeit meist um einige Zehnerpotenzen auseinander liegen

F Feigl unterscheidet „Erfassungsgrenze" und „Empfindlichkeit", erstere bedeutet die kleinste absolute Substanzmenge, die durch irgendeine Reaktion oder Methode noch nachweisbar und bestimmbar ist Wir werden sie in „Mikrogrammen" angeben, d h in Millionstelgrammen (1 $\mu g = 1 \gamma = 0{,}001$ mg) Als Empfindlichkeitsgrenze bezeichnet Feigl jene Verdunnung, bei der die Reaktion noch einwandfrei gelingt[5] In vielen Fallen wird es hiebei genugen, bloß die betr Zehnerpotenz anzugeben

Um die Empfindlichkeit einer mikrochemischen Reaktion festzustellen, ist es durchaus erforderlich, daß der betreffende Versuch genugend oft wiederholt werde In dieser Hinsicht sind die folgenden Beobachtungen lehrreich, die einer ausfuhrlichen Untersuchung von O Richter uber das Magnesium[6] entnommen werden Als dieser Forscher z B 40 mm³ einer 0,05 %igen Magnesiumlosung mit derselben Menge einer ebenso konzentrierten Phosphorsalzlosung zur Reaktion brachte, gelang der Versuch bei 40maliger Wiederholung stets Wurden 10mal verdunntere Losungen genommen, so war das Resultat nur in 24 Fallen ein gunstiges, mit einer 0,001 %igen Losung wurden nur 6mal die charakteristischen Krystalle gewonnen, und bei nochmaliger Verdunnung aufs Doppelte versagte die Reaktion vollig

Wir wollen eine allgemeine und eine spezielle Mikrochemie unterscheiden Die erstere beschaftigt sich mit den Methoden der Eigenschaftsermittlung, also mit der Feststellung von Gestalt, Große, Gewicht, optischem Verhalten usw , die letztere mit der Anwendung dieser Methoden auf die einzelnen Stoffe[7]

Eine Abgrenzung gegen die verwandten Gebiete erscheint in der Mikrochemie ebensowenig exakt moglich wie anderswo, und man ist teilweise zu willkurlicher Festlegung der Grenzen gezwungen Im allgemeinen haben wir uns im vorliegenden Werkchen auf die Besprechung solcher Eigenschaften und Methoden beschrankt, die fur die Erkennung und Bestimmung der Stoffe von Nutzen sind, doch ist auch in dieser Beziehung weitere Auswahl getroffen worden So sind die spektroskopischen Methoden nur ab und zu gestreift und die colorimetrischen fast gar nicht berucksichtigt worden Auch die Chemie des Radiums, die der katalytischen Erscheinungen und die Metallographie werden unberuhrt ge-

---

[5] Mch I (1923) 4 Vgl Bottger, 621

[6] Wiener Akademie-Berichte, math -naturw Cl **111**, 1 April 1902

[7] Eine Zusammenstellung der etwa bis zum Jahre 1909 erschienenen mikrochemischen Literatur findet man in meinem zusammenfassenden Vortrage, in dem die hier dargelegten Ziele klar zum Ausdruck kommen B **43** (1910) 10

lassen. Besonders zahlreich sind die Berührungspunkte der Mikrochemie mit der Kolloidchemie, sowie namentlich mit den biologischen Wissenschaften; über diese Gebiete schlage man in der Spezialliteratur nach, einzelne Hinweise folgen an geeigneter Stelle.

Noch sei an dieser Stelle bemerkt, daß — entgegen vielfachem Brauch — diesem Werkchen keine Abbildungen von Krystallfällungen beigegeben sind. Der Lernende soll dadurch veranlaßt werden, sich jeweils selbst **Vergleichspräparate** herzustellen; er wird bald zur Überzeugung gelangen, daß sie ihm mehr nutzen wie das beste Bild. Wer übrigens von Abbildungen Gebrauch machen will, sei z. B. auf die im Text vorkommenden Werke von Behrens-Kley, Chamot, Haushofer, Herzog, Hinrichsen, Molisch und Tunmann verwiesen. Sehr hübsch ist endlich Huysses Atlas (Leiden 1900).

Allgemeine Mikrochemie.

A. Qualitativer Teil.

§ 1. Die qualitative mikrochemische Analyse im allgemeinen; Geschichtliches.

Die Anfange der mikrochemischen Analyse[8] sind auf eine Reihe von Forschern zuruckzufuhren Wir erwahnen zunachst Helwig[9], dann Harting[10], Wormley und Bořický Von den beiden Erstgenannten sind in den Jahren 1865 und 1866 Werke uber das Mikroskop erschienen, in denen krystallinische Niederschlage beschrieben werden Th G Wormley gab 1867 ein Werk „The Microchemistry of Poisons“[11] heraus, Bořickys Abhandlung stammt aus dem Jahre 1877 und fuhrt den Titel „Elemente einer neuen chemisch-mikroskopischen Mineral- und Gesteinsanalyse“[12] Der Autor laßt namentlich gasformige Reagenzien, wie Fluorwasserstoff, Chlor, Kieselfluorwasserstoff und Schwefelammonium auf Mineralien und deren Dunnschliffe einwirken, er beschreibt die gewonnenen krystallinischen Abscheidungen und benutzt insbesondere die Fluorosilicate zum Nachweis verschiedener Kationen

Im Jahre 1881 erschien eine kleine Abhandlung von Reinsch[13], in der einige mikrochemische Reaktionen beschrieben werden, ferner publizierte Aug Streng in Gießen in den achtziger Jahren mehrere einschlagige Arbeiten[14], er hatte schon im Jahre 1876 mikrochemische Beobachtungen mitgeteilt und empfiehlt nun die

---

[8] Vgl u a Carnot Traité d'Analyse I 144 Paris 1898 P D C Kley, „De Mikrochemie , Antrittsrede (hollandisch), Rotterdam 1905

[9] A Helwig, Das Mikroskop in der Toxikologie Mainz 1865

[10] P Harting, Theorie und allgemeine Beschreibung des Mikroskops (Original hollandisch, deutsch von Fr W Theile) Braunschweig 1866

[11] Im Buchhandel vergriffen und mir nicht zuganglich, zitiert nach Chamot, Chemical Microscopy

[12] S A aus dem Archiv der naturwissenschaftlichen Landesdurchforschung von Bohmen, Prag 1877

[13] B **14** (1881) 2325

[14] Berichte der Oberhessischen Gesellschaft f Natur- und Heilkunde **22**, 258, 260 (1883), **24**, 56, 58 (1886), **25**, 105 (1887), Mikrochemische Reaktionen, S 68—108 in Fuchs-Brauns, Anl z Bestimmen d Mineralien, Gießen 1898, B **18**, 3 (1885) 84

mikrochemische Analyse als schätzbares Hilfsmittel bei der Untersuchung der Mineralien, besonders bei der Lötrohranalyse. Weiters ist an dieser Stelle auf zahlreiche Arbeiten von O. Lehmann[15] aufmerksam zu machen, die Ende der siebziger und Anfang der achtziger Jahre erschienen sind. Wenn Lehmann auch nicht in erster Linie mikrochemische Zwecke im Auge gehabt hat, so finden sich doch vielfache Hinweise auf die Möglichkeit einer Verwertung seiner Methoden zu analytisch-chemischen Zwecken und bei einer großen Reihe von Stoffen werden die optischen und krystallographischen Merkmale in trefflicher Weise zur Charakteristik verwertet. Im Jahre 1885 gab Haushofer, der schon vorher mehrere Abhandlungen mikrochemischen Inhalts[16] veröffentlicht hatte, seine „Mikroskopischen Reaktionen“[17] heraus, welchem Werk schon der Gedanke zugrunde liegt, alle Elemente in den Bereich der mikrochemischen Analyse zu ziehen, ein Gedanke, der auch in dem französischen Werk von Klement und Renard[18], das um ein Jahr später erschien, zum Ausdruck kommt.

Die größte Förderung und Ausgestaltung erfuhr die qualitative mikrochemische Analyse durch Theodor Heinrich Behrens, der bereits in den Jahren 1881 und 1885 die Grundlagen ausgesprochen hatte, deren allgemeine Verbreitung durch eine hervorragende Reihe späterer Veröffentlichungen[19] erfolgte.

Bevor wir die von H. Behrens begründete Richtung näher besprechen, sei eingeschaltet, daß bald nach ihm die qualitative Seite Verbreitung und Ausbau erfahren hat. So konnten an dieser Stelle die Zusammenstellungen von Pozzi-Escot[20], C. G. Hinrichs[21], F. Emich[22], J. Donau[23], É. M. Chamot[24] erwähnt werden. Dabei sind die Werke botanischer und mineralo-

---

[15] Z. f. Krystallogr. **1**, 43, 97 (1877), **4**, 609, (1880), **5** 472 (1881), **6**, 48, 580, **8**, 433, **10**, 1 u. v. a., namentlich das „Krystallisationsmikroskop“ desselben Verfassers (Braunschweig 1910), vgl. ferner W. Ostwald, Z. physik. Ch. **18**, (1895) 691, K. Schaum, Sitz.-Ber. der Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. **5**, 9 (Marburg 1898) u. D. Vorländer, B. **40** (1907) 1429.

[16] Sitz.-Ber. der Bayr. Akademie 1884, 690 (B. **18**, 3 (1885) 238) 1883, 436 (B. **17**, 3 (1884) 182).

[17] Vieweg, Braunschweig.

[18] Reactions microchimiques à crystaux. Bruxelles 1886.

[19] Es sind dies namentlich eine größere Abhandlung in der Zeitschr. f. anal. Chemie (Bd. 30, S. 125), ferner die beiden Auflagen der „Anleitung zur mikrochem. Analyse“ (anorg. Stoffe, Hamburg und Leipzig 1894 und 1899), die „Anleitung zur mikrochem. Analyse organ. Stoffe“ (daselbst, 1895—1897), die „Mikrochemische Technik“ (daselbst, 1900), das Werk „Mikroskopisches Gefüge der Metalle und Legierungen“, ferner eine Reihe von kürzeren Abhandlungen. Die späteren Auflagen der Werke von H. Behrens gab sein Schüler und Nachfolger in Delft P. D. C. Kley heraus.

[20] Analyse microchimique et spektroscopique, Paris 1899.

[21] First Course in Microchemical Analysis, New York 1904.

[22] Dieses Lehrbuch, 1. Auflage 1911.

[23] Arbeitsmethoden der Mikrochemie, Stuttgart 1913.

[24] Elementary Chemical Microscopy, New York 1914, 1921.

gischer Richtung[25], aus denen der Mikroanalytiker gleichfalls viel Belehrung und Anregung schöpfen kann, nur unvollständig berücksichtigt.

In bezug auf die „*Erkennungsformen*", d. h. auf jene Stoffe, die bei den mikrochemischen Reaktionen zur Wahrnehmung gelangen, stellt *Behrens* das Prinzip auf: *es müsse ihrem chemischen Verhalten die erste Rolle zugesprochen werden, der Form die zweite und den optischen Eigenschaften die dritte*[26]. Dabei sollen vor allem solche Verbindungen ausgewählt werden, die ein hervorragendes Krystallisationsvermögen und ein möglichst großes Molekularvolumen besitzen. Auf dieser Grundlage trachtet *Behrens* dreierlei zu erreichen: den geringsten Aufwand an Substanz und Zeit und die größtmöglichste Sicherheit in den Resultaten.

Wir dürfen hinzufügen, daß die Erkennungsformen möglichst *charakteristische* Krystalle bilden sollen und solche, deren Formen nicht allzusehr vom Milieu und den sonstigen Entstehungsbedingungen abhängen.

a) Was zunächst die *Empfindlichkeit* der mikrochemischen Reaktionen anlangt, ist sie häufig größer als dies vom Analytiker gewünscht wird. Oft genügen Tausendstel, oft Millionstel eines Milligramms. Auf den Nachweis von so kleinen Stoffmengen für sich allein wird der Analytiker, worauf namentlich N. *Schoorl*[27] aufmerksam gemacht hat, selten angewiesen sein. Wohl aber kann ein solcher Nachweis dann Interesse beanspruchen, wenn zugleich große Mengen anderer Substanzen zugegen sind. Es ist daraus ersichtlich, daß neben der Empfindlichkeit noch eine andere Größe sehr in Betracht kommt, die Zahl nämlich, welche angibt, neben wieviel Teilen einer „Verunreinigung" *ein* Teil der zu suchenden Substanz aufgefunden werden kann. *Schoorl* hat diese Zahl das „*Grenzverhältnis*" genannt.

b) Als zweite Forderung stellt *Behrens* „ein Minimum von Zeit" hin. Man soll Reaktionen von trägem Verlauf ausschließen, ebenso solche, die längere Vorbereitungen erfordern. Natürlich darf man bei diesem Bestreben nicht mit dem nächsten Punkt in Widerspruch geraten.

c) Endlich wird als Vorzug der mikrochemischen Methoden ihre *Zuverlässigkeit* hervorgehoben — ein Verlangen, das zwar selbstverständlich ist, aber doch nicht nachdrücklich genug gestellt werden kann. Auf die Zuverlässigkeit der Mikroreaktion hat namentlich auch wieder *Schoorl* hingewiesen. Wir wollen

---

[25] *Molisch*, Mikrochemie der Pflanze, Jena 1913. *Tunmann*, Pflanzenmikrochemie, Berlin 1913. *Rosenbusch-Wulfing*, Mikroskop. Physiographie d. petrograph. wichtigen Mineralien.

[26] Anleitung (2. Aufl.) S. 4 ff.

[27] *Schoorls* B.

einschalten, daß die Einfuhrung der qualitativen Mikromethoden unter allen Umstanden eine *Vermehrung der analytisch brauchbaren Kennzeichen* bedeutet, da zu den in der Makroanalyse gebrauchlichen Merkmalen eines Stoffes — Farbungen und Niederschlage — eben die optischen und krystallographischen Eigenschaften der Erkennungsformen hinzukommen Andrerseits soll zugegeben werden, daß beim mikrochemischen Arbeiten Erfahrung und Veranlagung eine gewisse Rolle spielen, z B hat *Behrens* bei seiner enormen Übung gewiß manches leicht und sicher ausgefuhrt und im mikroskopischen Bild manches spielend unterschieden, was anderen nicht immer gelingt

Man kann das *Behrens*sche System das der *Krystallfallungen* nennen, seine Berechtigung ist unbestreitbar, da ja (in der leblosen Welt) der Krystall als das Individuum im besten Sinne des Wortes eine Summe von Eigenschaften in sich vereinigt, die zur Kennzeichnung einzelner Stoffe hervorragend berufen erscheinen

Behrens hat seine Methoden auch zu Trennungen verwendet, die freilich fur *den* Fall noch nicht moglich sind, daß ein unbekanntes Gemisch vorliegt, in dem alle wichtigen Elemente vertreten sein konnen *Schoorl* wendet deshalb die mikrochemische Analyse nur zur Trennung innerhalb einer Gruppe und zur *Identifizierung des einzelnen Ions* an, d h er vereinigt sie mit dem gebrauchlichen Verfahren

Man kann noch einen Schritt weitergehen und sich uberhaupt zunachst bemuhen, die Makromethoden der analytischen Chemie auf moglichst kleine Stoffmengen zu ubertragen Ist das einzelne Element auf diese Weise in eine reine „Erkennungsform" ubergefuhrt, so kann es als Krystallfallung noch weiter sicher identifiziert werden Eine solche Kombination der Methoden gestattet ein exaktes Trennen, verhindert die Moglichkeit einer gegenseitigen, storenden Beeinflussung der Bestandteile und stellt infolgedessen an die Erfahrung des Analytikers die geringsten Anforderungen

Durch das vorliegende Werkchen soll nicht etwa einer ausschließlichen Anwendung der Mikromethoden das Wort geredet werden *Mikro- und Makroarbeit sollen sich vielmehr erganzen und gegenseitig unterstutzen*, jede Methode soll dort benutzt werden, wo sie besonders am Platz ist — Wenn z B im Gang der qualitativen Analyse die Substanzmengen kleiner und kleiner werden und nicht sehr große Mengen an Ausgangsmaterial zur Verfugung standen, bleibt eben gar nichts anderes ubrig, *als zu den Mikromethoden Zuflucht zu nehmen*, wenn uberhaupt weitere Resultate gefunden werden sollen

In der besprochenen Richtung wird dem Lernenden namentlich W *Bottgers* „*Qualitative Analyse*"[28] gute Dienste leisten,

[28] Leipzig 1925 (4—7 Aufl)

ein Buch, in welchem den Mikromethoden in etwa dem Umfang Rechnung getragen wird, wie man dies heute vom Durchschnittsanalytiker verlangen soll

§ 2. Übersicht über die Methoden der qualitativen Mikroanalyse; einige einfache Beispiele.

1 Krystallfallungen nach H Behrens Eine Reihe von Erkennungsformen kann — zumal aus reinen Losungen — erhalten werden, wenn man in den auf dem Objekttrager befindlichen Tropten ein Kornchen Reagens bringt Indem von diesem Kornchen eine konzentrierte Losung in die Losung des fraglichen Stoffs eindringt, entstehen die charakteristischen Erkennungsformen oft in relativ großen Krystallen Als einschlagigen Versuch empfehlen wir das Einlegen eines hochstens hirsekorngroßen Stuckchen Kaliumbichromat in eine mit Salpetersaure versetzte Losung von Silbernitrat Betrachtet man den flachen Tropfen bei schwacher, z B funfzigfacher Vergroßerung oder im Projektionsbild, so ist die Bildung der Silberbichromatkrystalle sehr schon zu sehen Vgl § 41

Das Verfahren zeichnet sich durch Einfachheit und Bequemlichkeit aus Naturlich konnen mit der gebildeten Erkennungsform (hier des Silbers und des Chroms) weitere Versuche angestellt werden, die deren Identitat bestatigen man kann das Verhalten im polarisierten Licht prufen und dadurch einen schwachen Pleochroismus feststellen, man kann die Winkel messen, welche Krystallkanten miteinander einschließen und kann die Ausloschungsrichtungen ermitteln eine weitere Prufung ist moglich, indem man, etwa nach dem Absaugen der Losung geeignete Reagenzien zusetzt usf

Auch Trennungen sind auf solche Weise ausfuhrbar, wie folgendes Beispiel zeigt[29]

In einem Porzellanschalchen (Tiegel von $^1/_2$—1 cm^3 Inhalt) lost man annahernd gleiche Mengen von Aluminium- Calcium- und Magnesiumchlorid in einem Tropfen verdunnter Salzsaure, bringt von dieser Losung ein kleines Tropfchen, das etwa 0,01 mg von jedem Ion enthalten mag auf den Objekttrager und dampft zunachst ab, um eine Vorstellung uber die vorhandene Salzmenge zu gewinnen Der Ruckstand wird in wenig verdunnter Salzsaure gelost und mit einem Uberschuß von Ammoniak versetzt Man trennt Niederschlag und Losung z B durch Abschleppen (§ 13) und bringt letztere auf einen anderen Objekttrager Zur Uberfuhrung dient eine Glascapillare Man dampft die Losung neuerdings ab, um den Ammoniakuberschuß zu entfernen, und versetzt mit verdunnter Schwefelsaure worauf sich Gipskrystalle bilden Nach funf Minuten zieht man die Losung von ihnen ab und versetzt sie mit Ammoniak und Natriumphosphat es entstehen die charakteristischen Krystalle von Magnesiumammoniumphosphat Den Niederschlag (von Aluminiumhydroxyd), der sich am ersten Objekttrager befindet, lost man in wenig Salzsaure und konzentriert die Losung auf ein kleines Tropfchen, um den Uberschuß an Salzsaure zu vertreiben Hierauf setzt man wenig Wasser und etwas Caesiumhydrosulfatlosung hinzu Es fallt Caesiumalaun als Pulver und in Form von Dendriten aus, man krystallisiert um, indem man, wenn notig, etwas Wasser zufugt

[29] Behrens-Kley, M A S 15

und so weit erwarmt, daß sich nur ein Teil des Alauns auflost Beim darauffolgenden Stehen und Abkuhlen wird sich eine schone Krystallisation von Caesiumalaun bilden —

Von den Krystallfallungen machen auch die mineralogische und die botanische Mikrochemie weitgehende Anwendung

2 In vielen Fallen leisten Sublimationsversuche gute Dienste, man sublimiert entweder von Objekttrager zu Objekttrager oder in besonderen Gefaßen

3 Niederschlage und Farbungen werden in ahnlicher Art wie bei der Makroanalyse verwendet, fur die Behandlung der ersteren kennen wir zahlreiche Abscheidungsmethoden, wobei namentlich Filter und Zentrifuge zur Anwendung gelangen Sorgt man fur richtige Dosierung, so kann grundsatzlich jede Makromethode zu einem Mikroverfahren umgestaltet werden Schwache Farbungen sind naturlich in entsprechend dicker Schichte zu beobachten

4 Viele Niederschlage und Farbungen lassen sich bequem in kleiner Menge beobachten, wenn man sie auf Gespinstfasern fixiert, Beispiele sind u a Lackmusseide und Sulfidfaden

5 Besonderes Interesse beanspruchen neuestens die „spezifischen" und die „Spezialreaktionen" Diese kommen nur einem Element zu, jene einer Gruppe von Elementen, die im periodischen System meist beisammen stehen[30] Wenn man Spezialreaktionen fur alle Elemente kennen wurde, so konnte jenes Ideal erreicht werden, das den Mikroanalytikern schon lange vorschwebt[31] daß man eine Reihe von Tropfen auf einen langen Objekttrager brachte und nun der Reihe nach auf die einzelnen Ionen prufte, ohne eine Trennung ausfuhren zu mussen

Aus dem Gesagten ersehen wir, daß die Mannigfaltigkeit der qualitativen Methoden eine nicht unerhebliche ist Wer sich mit ihnen beschaftigt, wird bald ein Gefuhl dafur bekommen, welcher Weg in einem gegebenen Fall der beste, d h der einwandfreieste und der okonomischste ist Behrens hat seine Versuche (einschließlich Trennungen) vorwiegend auf dem Objekttrager ausgefuhrt, es hat sich aber spater herausgestellt[32], daß man mit verschiedenen anderen Behelfen oft bequemer, sauberer und sicherer arbeitet —

Bisher war vorwiegend von den mikroanalytischen Verfahren die Rede, es ist aber selbstverstandlich, daß auch alle anderen Methoden des Chemikers unserer Arbeitsrichtung angepaßt werden konnen, namentlich hat das praparative Arbeiten mit dem analytischen Hand in Hand zu gehen Wir glauben deshalb am besten zu tun, wenn wir im folgenden zeigen, wie alle fur den Chemiker wichtigen Manipulationen mit kleinen und kleinsten Substanzmengen ausgefuhrt werden konnen Den Anfang sollen Bemerkungen uber das Mikroskop, als dem fur die qualitative Mikroanalyse wichtigsten Instrument, bilden

---

[30] Fr Feigl, Chem-Ztg, **47** (1923) 322
[31] Schoorls B 4
[32] Schoorls B 5, Praktikum

§ 3. Einige Bemerkungen über Lupe und Mikroskop.

Ein **gutes Mikroskop** ist für die qualitative Mikroanalyse unbedingt notwendig, eine **Lupe** und ein **binokulares Instrument** sind sehr wünschenswert.

1. Wenn auch Einrichtung und Gebrauch des „zusammengesetzten" Mikroskops als bekannt vorausgesetzt werden, so halten wir doch einige Bemerkungen für angebracht, die hauptsächlich für denjenigen bestimmt sind, der sich bisher nur gelegentlich mit der Anwendung des Mikroskops beschäftigt hat. Die folgende Darstellung, die zum großen Teil der Druckschrift „Mikro 400" von **Carl Zeiss, Jena** entnommen ist, setzt ein ziemlich vollständig ausgestattetes Instrument voraus. Inwieweit man bei den relativ bescheidenen Anforderungen, die der Chemiker in den meisten Fällen an sein Mikroskop stellt, mit einfacheren Mitteln auskommen kann, ist aus den späteren Absätzen ersichtlich.

„Das Mikroskop besteht aus dem Stativ mit Beleuchtungsapparat, Tisch und Tubus (Beobachtungsrohr), der Objektivwechselvorrichtung und den optischen Teilen, Kondensor, Objektiven und Okularen. Das umstehende Bild (Abb. 1) des Strahlenganges im Mikroskop gibt einen Überblick über das Instrument. Es zeigt zunächst am Unterteil des Stativs den **Abbeschen Beleuchtungsapparat** mit dem gewöhnlichen zweilinsigen Kondensor num. Ap. 1,2. Nach Ausklappen des Diaphragmenträgers ist der Kondensor aus der Schiebhülse des Beleuchtungsapparates herauszunehmen und je nach Umständen durch die Zylinderblende oder eine andere für die Beleuchtung des Präparates in Betracht kommende Vorrichtung zu ersetzen, z. B. durch einen ausklappbaren Kondensor, einen Dunkelfeldkondensor oder einen Spektralbeleuchtungsapparat. Es ist nicht unbedingt nötig, den Abbeschen Beleuchtungsapparat zu wählen, vielfach genügt schon ein vereinfachter Beleuchtungsapparat.

Der Strahlengang I zeigt die Beleuchtung für die Abbildung eines Objektpunktes, und zwar des in der Mitte des Sehfeldes liegenden Punktes. Zwischen Spiegel und Kondensor ist ein paralleles Beleuchtungsbüschel gezeichnet, doch können die beleuchtenden Strahlen auch andere Richtungen haben, soweit die Lage und Größe der Lichtquelle dies zuläßt. Es ist nicht stets erforderlich, daß der Kondensor ein scharfes Bild der Lichtquelle im Objekt entwirft, ja es ist manchmal, wenn die Lichtquelle eigentümliche Strukturen aufweist, nicht einmal zulässig. Der Abstand des Punktes, in welchem sich die aus dem Kondensor austretenden Strahlen vereinigen von der Kondensoroberfläche ist die **Schnittweite des Kondensors**. Sie ist für die zu benutzenden Objektträger maßgebend sobald es darauf ankommt, wie z. B. bei der Dunkelfeldbeleuchtung, die größtmöglichste Helligkeit in der Objektebene zu erhalten. Der Anschlag für die Einstellung des Kondensors in der Höhe wird deshalb so abgestimmt, daß die Oberfläche des Kondensors dicht (0,1 mm) unter der Oberfläche des Tisches liegt.

Im Strahlengang II sind die Strahlenrichtungen gezeichnet, welche sich nach der Umlenkung am Spiegel in der Mitte der Irisblende schneiden und nach dem Durchgang durch den Kondensor parallel werden. Die gezeichneten Strahlen verlaufen gerade am Rande des Sehfeldes, sie sind die Hauptstrahlen der von den Randpunkten des objektiven Sehfeldes ausgehenden Strahlenbüschel der Art I. Die Öffnung der Irisblende wirkt wie eine in sehr großer Entfernung liegende Lichtquelle.

Die zu beobachtenden Gegenstände werden in der Regel auf dünne Glasplatten, **Objektträger**, gebracht, die man auf den Tisch des Mikroskops legt. Die gebräuchlichen Formate hierfür sind das englische (76 mm · 26 mm)

und das Gießener (48 mm 28 mm) Die Starke der Objekttrager schwankt zwischen 0,9 und 2 mm, sie muß sich gegebenenfalls nach der Schnittweite der Kondensoren richten Die Objekte werden auf den Objekttragern zweckmaßig in geeignete Einschlußmittel eingebettet und durch aufgelegte Deckglaser, sehr dunne Glasplattchen von etwa 0,1—0,2 mm Starke, die, vier-

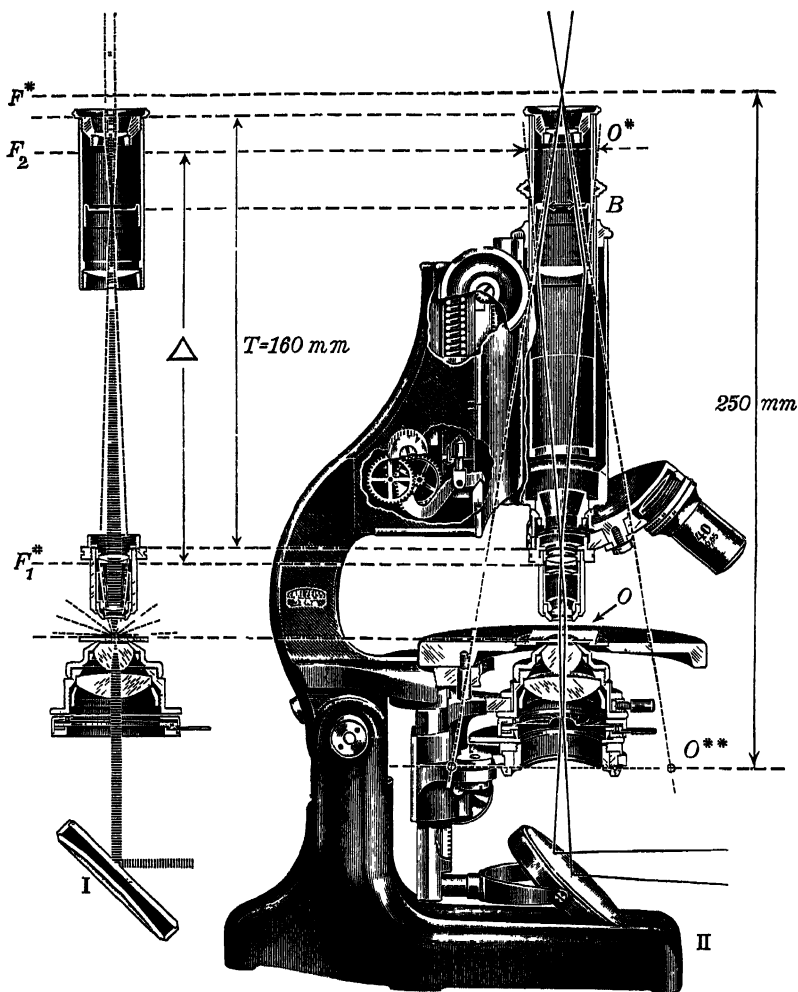



Abb 1 Strahlengang im Mikroskop

eckig oder rund, meist eine Seitenlange bzw einen Durchmesser von 18 oder 21 mm aufweisen, geschutzt Die Deckglasdicke hangt gegebenenfalls von den zu verwendenden Objektiven ab

Das abbildende System des Mikroskops besteht aus zwei Hauptsystemen, dem Objektiv und dem Okular Dem Objekte zunachst ist das

Objektiv In dem Schema des Strahlenganges der Abbildung 1 ist das Achromat-Objektiv 10, num Ap 0,3 dargestellt Der Abstand zwischen der Vorderflache der unteren Linse und der Oberflache des Deckglases heißt der freie Objekt- oder Arbeitsabstand Angaben daruber setzen eine Deckglasdicke von 0,17 mm voraus Das achromatische Objektiv 10 besteht aus 2 zweiteiligen Einzelsystemen und der Frontlinse Der untere oder vordere Brennpunkt des Systems liegt dicht uber dem Objekte Der obere oder hintere Brennpunkt fallt in die obere Doppellinse des Systems, die Brennebene ist durch den Strich F_1^* gekennzeichnet

Das Huygenssche Okular 5 × (2) besteht aus 2 unachromatischen Einzellinsen Der vordere Brennpunkt dieses Okulares liegt zwischen den Linsen in der Ebene F_2 Die untere Linse heißt die Kollektivlinse, die obere die Augenlinse Das vom Objektiv allein entworfene Bild O^* des Objektes O wurde in der Ebene F_2 entstehen, wenn nicht die Kollektivlinse dazwischen lage Das vom Objektiv und der Kollektivlinse entworfene Bild O_1 liegt tiefer, namlich in der Blendenebene B des Okulars Dieses Bild O_1 wird nun durch die Augenlinse des Okulars vom Beobachter betrachtet Die Blendenebene B liegt in der vorderen Brennebene der Augenlinse, weil man als Regel annimmt, daß das Auge des Beobachters wahrend der Beobachtung auf Unendlich akkommodiert oder korrigiert ist Die durch die einzelnen Punkte des reellen Bildes O_1 gehenden Strahlen (Strahlengang Schema I) werden oberhalb des Okulares parallel, sie kommen daher fur das Auge scheinbar von den einzelnen Punkten eines unterhalb des Mikroskopes in unendlicher Entfernung liegenden Bildes, des virtuellen vom ganzen Mikroskop entworfenen Bildes des Objektes

Die beiden im Strahlengang II gezeichneten Hauptstrahlen der Randpunkte des Gesichtsfeldes verlaufen vor dem Objektive zunachst parallel, schneiden sich deshalb in dem hinteren Brennpunkt des Objektives in der Ebene F_1^* und treffen nach dem Durchgang durch das Kollektiv auf den Rand der Okularblende, die Okularblende wirkt als Sehfeldblende Nach dem Durchgang durch die Augenlinse schneiden sich diese Strahlen in der hinteren Brennebene des ganzen Mikroskopes F^* und bestimmen den Winkel, unter dem das vom Mikroskop entworfene Bild dem Beobachter erscheint Dabei kann das Bild fur ein auf Unendlich akkommodiertes Auge im Unendlichen oder fur ein anders eingestelltes Auge in irgendeinem endlichen Abstande von F^* liegen

Die lineare Große dieses Bildes andert sich genau proportional seinen Abstanden von F^*, so daß der Winkel unter dem es erscheint, oder seine scheinbare oder angulare Große ungeandert bleibt und damit die Große des Netzhautbildes des Beobachters Da jedoch die Bemessung der Vergroßerung nach dem Sehwinkel unpraktisch erscheint, so denkt man sich das Bild in die Entfernung verlegt in welche ein Normalsichtiger das Objekt selbst zur genauen Beobachtung bringen wurde, namlich in die normale Sehweite $S = 250$ mm Die Vergroßerung ist dann das Verhaltnis dieses gedachten Bildes zum Objekt selbst Im Schema II ist dieses in der Entfernung der konventionellen Sehweite gedachte Bild mit O^{**} bezeichnet, es ist nicht das Bild selbst

Im Schema I ist das vom Achsenpunkt des Objektes ausgehende, zunachst divergente Buschel berucksichtigt, die von den anderen Punkten des Sehfeldes ausgehenden Buschel wurden in ahnlicher Weise einzuzeichnen sein Verfolgt man den Verlauf der Strahlen genauer, so erkennt man, daß die Begrenzung der Buschel durch die Fassung der oberen Linse des Objektives bestimmt wird, da sie in ihrer ganzen Offnung von Strahlen durchsetzt wird Sie bestimmt daher in diesem Falle den Offnungswinkel der vom Objekt ausgehenden und durch das Objektiv hindurchtretenden Strahlenbuschel und heißt die Aperturblende Der so bestimmte Offnungswinkel ist zwar nicht selbst ein Maß fur die Leistungsfahigkeit der Objektive, wohl aber folgt aus der Theorie der mikroskopischen Bild-

erzeugung nach *Abbe*, daß der Sinus des halben Offnungswinkels, bei Immersionssystemen mit dem Brechungsindex n der Immersion multipliziert, die maßgebende Große ist Abbe nannte sie die *numerische Apertur* (num Ap) $n \sin \varphi = a$

Fur alle wesentlichen Leistungen des Objektives ist seine numerische Apertur a maßgebend (*Abbes* gesammelte Abhandlungen I, 267, 354, 365, 366, Jena 1904 und *Czapski-Eppenstein*, Grundzuge der Theorie der optischen Instrumente, 3 Auflage, 480 ff Leipzig 1924) *Die Helligkeit der Bilder* ist bei gegebener Vergroßerung und unter sonst gleichen Umstanden proportional dem Quadrat der numerischen Apertur, das *Auflosungsvermogen* ist ihr direkt proportional, das *Tiefenunterscheidungsvermogen* (Fokustiefe) ist fur dasselbe Objektmedium der trigonometrischen Kotangente des halben Offnungswinkels proportional

Durch den Betrag der numerischen Apertur sind ferner die Grenzen der *forderlichen oder nutzbaren Vergroßerung* des Mikroskopes bestimmt Das ist die Vergroßerung, welche das Instrument mindestens gewahren muß, damit ein Beobachter von normaler Sehscharfe noch alles wahrnimmt, was das Mikroskop vermoge seiner Apertur abbildet, und welche nicht uberschritten werden kann, ohne daß stets im Bilde vorhandene, dem Objekt fremde, rein optische Beugungs- und Interferenzerscheinungen storend hervortreten Die untere Grenze ist in runder Zahl N = 500 a, die obere N = 1000 a, wenn a die numerische Apertur des Systems ist

Die die Aperturblende durchsetzenden, alsdann konvergenten Strahlenbuschel zielen vor dem Okular, wie schon erwahnt, nach den Punkten des Bildes O* hin, werden aber durch die Kollektivlinse des Okulars abgelenkt, und ihre Spitzen erzeugen in der Sehfeldblende B das Bild O_1

Strahlengang II zeigt, daß sich die Hauptstrahlen aller von den einzelnen Objektpunkten ausgehenden Buschel uber dem Mikroskop in seinem hinteren Brennpunkte in der Ebene F* schneiden Dort kommt auch in unserem Schema das Bild der Aperturblende des Objektives, das durch das Okular entworfen wird, zustande Es ist als heller Kreis uber dem Okular zu beobachten und wird als *Ramsdenscher Kreis* oder nach *Abbe* als die *Austrittspupille* des Mikroskopes bezeichnet Alle vom Mikroskopbild herkommenden Strahlenbuschel haben diesen Kreis als gemeinsame Basis Wenn also die Pupille des Beobachters in diese Ebene zu liegen kommt und der Kreis nicht großer als die Augenpupille ist, so mussen alle von dem Mikroskopbild herkommenden Strahlen vom Auge aufgenommen werden"

Die Objektive tragen an ihrem oberen Ende meist das weite englische Gewinde (society-screw) von ungefahr 20 mm außerem Durchmesser Damit werden sie an dem unteren Ende des Tubus entweder unmittelbar oder mit Hilfe einer Wechselvorrichtung von z B 15 mm Lange (Revolver, Schlittenwechsler) oder endlich mit einem Zwischenstuck von gleicher Lange eingeschraubt Die Entfernung des oberen Tubusrandes bis zu der Anschraubflache des Objektives, also einschließlich Wechselvorrichtung oder Zwischenstuck, nennt man die *mechanische Tubuslange T* Sie betragt z B bei den *Zeissschen* Instrumenten 160 mm, soweit nichts anderes vorgeschrieben wird „Im Zweifelsfalle ist die Tubuslange mit einem Maßstabe nachzumessen

Die Okulare werden von oben in den Tubus eingehangt und sind daher ohne weiteres leicht auswechselbar, wahrend die Objektive in der Regel mit den schon genannten Wechselvorrichtungen gebraucht werden, damit das jedesmalige An- und Abschrauben der Objektive vermieden wird

Besonders wichtig fur das Beobachtungsrohr sind die Einstellvorrichtungen Die besseren Stative fur einaugige Beobachtungen besitzen *grobe* Verstellung und *feine* Verstellung Die *grobe Verstellung* ist eine *Zahn- und Triebbewegung*, bei der die schrag geschnittene Zahnstange und der Trieb so genau ausgefuhrt werden, daß bei gutem Ineinanderpassen der beiden Teile jeder tote Gang vermieden wird und

noch Objektive von mittlerer Vergroßerung ohne Benutzung der feinen Verstellung einwandfrei eingestellt werden konnen“

Die feine Verstellung (Mikrometerbewegung) ermoglicht eine außerst exakte Hoher- oder Tieferstellung des Tubus, sie ist unentbehrlich, wenn man mit starken Objektiven arbeiten will

2 Der Mikroanalytiker benotigt vor allem schwache und mittlere Vergroßerungen, bei ersteren ist ein moglichst großer Objektabstand erwunscht Man wird danach z B mit den Objektiven A und D von Zeiss in Jena (neue Bezeichnung „8“ und „40“) oder 3 und 6 von Reichert in Wien in Verbindung mit den Huygens-Okularen 2 und 4 (neue Bezeichnung „5 ×“ und „10 ×“) auskommen Damit stehen bei 160 mm Tubuslange die Vergroßerungen (von rund) 50, 100, 200 und 400 (bzw 300) zur Verfugung[33] Das eine Okular soll mit einem (herausnehmbaren) Mikrometerplattchen versehen sein, beim zweiten Okular ist ein Fadenkreuz erwunscht Das Mikroskop soll eine Polarisationseinrichtung (§ 7) besitzen Sehr wunschenswert sind noch ein starkeres Okular, ferner ein ganz schwaches und ein starkes Objektiv, ebenso der drehbare Objekttisch Ein ausschaltbarer Kondensor und eine Irisblende vervollstandigen die notwendige Ausstattung[34]

Den erwahnten Anforderungen wird in den „kleinen mineralogischen“ Stativen leidlich Rechnung getragen[35] Wo die Mittel halbwegs reichen, ist die Anschaffung eines großeren Stativs sehr wunschenswert, insbesondere, weil dann auch alle spateren Nachschaffungen ohne weiteres dazu passen Ein solches Stativ hat selbstverstandlich grobe und feine Einstellung und vor allem einen vollkommenen Abbeschen Beleuchtungsapparat, es gestattet damit die Anwendung der starkeren Systeme die z B auch bei ultramikroskopischen Untersuchungen erwunscht sind Ferner sind die großeren Stative fur Mikroprojektion und Photographie geeignet Die Anschaffung eines Objektivrevolvers ist aus Grunden der Zeitersparnis sehr wunschenswert Auch Objektivzangen sind recht bequem Es ist davon abzuraten, daß gerade beim Mikroskop allzu weitgehende Sparsamkeit walten gelassen werde, u a sei vor Firmen minderen Ranges gewarnt

Daß das Mikroskop vor den sauren Dampfen des Laboratoriums geschutzt, und uberhaupt mit großter Sorgfalt behandelt werden muß, versteht sich Am gefahrlichsten sind bekanntlich Fluorwasserstoffdampfe, da sie die Linsen unbrauchbar machen Bei Praparaten die derlei Dampfe entwickeln, wird empfohlen, die (dem Praparat zugekehrte) Frontlinse zu schutzen indem man mittels eines Tropfens Wasser oder Glycerin ein Deckglaschen an sie anlegt Das starkere System wird bei solchen Versuchen am besten ganz entfernt und in Sicherheit gebracht

Die Objektive in sog „Fullfassung durfen nicht auseinander genommen werden

[33] N Schoorl (Privatmitteilung) bevorzugt besonders die Objektive 2 und 4c von Reichert in Verbindung mit dem Okular 4 oder 5

[34] Vgl etwa A Zimmermann, Mikroskop, Leipzig und Wien 1895, W Scheffer, Wirkungsweise und Gebrauch des Mikroskops, Leipzig und Berlin 1911, F Rinne, Krystallogr, Formenlehre usw Leipzig 1922 A Kohler, Das Mikroskop und seine Anwendung Wien und Berlin 1923 Eventuell ist ein gutes Lehrbuch der Physik zu Rate zu ziehen

[35] Diese Stative haben in der Regel keine feine Einstellung, was beim Arbeiten mit der starken Vergroßerung unbequem ist und die Anwendung sehr starker Systeme naturlich ausschließt

Die Reinigung hat sich auf die Unterseite der Frontlinse und die Oberseite der Hinterlinse zu beschranken Die Reinigung geschieht durch sorgfaltiges Abwischen mit sauberer alter Leinwand, evtl gut gewaschenem Rehleder Fuhrt die trockene Reinigung nicht zum Ziel, so kann das Lappchen mit Wasser, evtl Weingeist angefeuchtet werden Bei den starkeren Systemen liegt die Frontlinse meist ziemlich tief in der Fassung Dann darf man nicht versuchen, zum Reinigen ein Tuch mit einer Pinzette oder einem Draht einzufuhren, weil dadurch die Hinterlinse gefahrdet wird Man darf dazu nur ein stumpfes Stabchen aus weichem Holz benutzen oder die Linse mit einem ganz reinen, weichen Haarpinsel reinigen Bei sorgsamer Behandlung des Mikroskops — Instrument unter der Glocke aufbewahren, Instrument nicht ohne Okular stehen lassen, wenn Objektive angeschraubt sind! — ist das Reinigen der Hinterlinse ubrigens nur sehr selten und erst nach langem Gebrauch notig

Fuhrt die Reinigung der Vorder- und Hinterflache nicht zum Ziel, so muß das System an die Werkstatte zuruckgesandt werden, weil nur dort die dazu erforderlichen Einrichtungen und Hilfskrafte vorhanden sind

3 Als Lupe kann notigenfalls eine einfache Taschenlupe dienen, besser ist eine Bruckesche mit 5—10facher Vergroßerung Pregl[36] empfiehlt die nach Art eines Monokels einklemmbare Uhrmacherlupe, welche zumal dem Fernsichtigen gute Dienste leisten wird — Uber die Fernrohrlupe s § 22

4 Die Anschaffung eines binokularen Mikroskops, das nach dem Greenoughschen Prinzip konstruiert ist, d h aus zwei unter einem spitzen Winkel gegeneinander geneigten Tuben besteht, ist sehr wunschenswert Das aufrechte, plastische Bild erleichtert viele Arbeiten außerordentlich Man kommt mit einem Objektiv- und evtl zwei Okularpaaren aus und begnugt sich mit den Vergroßerungen zwischen 20- und 50fach Neuestens werden „Stereoaufsatze" fur das gewohnliche Mikroskop gebaut, die auch ein plastisches Bild liefern[37] Einen Vorteil bieten sie aber wohl nur bei den starkeren Vergroßerungen, die bei Praparierarbeiten ohnedies kaum in Betracht kommen Angenehm ist es, wenn man den Stereoaufsatz fur sich allein als stark vergroßernde binokulare Lupe benutzen kann

5 Sehr wichtig ist bei jedem Vergroßerungsinstrument die richtige Wahl der Beleuchtung, die der Natur des Objekts angepaßt sein muß

Bei Tag benutzt man einen hellen Fensterplatz, als kunstliche Lichtquelle dient entweder eine Tischlampe oder Bogenlicht

Beim Mikroskop wird in der Regel im „durchfallenden" Licht beobachtet, zu diesem Zweck wird der Planspiegel so gestellt, daß das Licht einer weißen Wolke (Wand) oder Himmelslicht moglichst voll auf den Kondensor fallt [Bei kunstlichem Licht (unter Umstanden genugt eine Kerzenflamme!) kann eine „Schusterkugel" oder ein mit Wasser gefullter Rundkolben von etwa 2 Liter Inhalt zwischen Lichtquelle und Mikroskopspiegel gebracht werden] Das Objekt befinde sich auf einem Objekttrager, je nach der Natur

[36] Pregl, O M 15
[37] Vgl E Remenovsky, Osterr Ch-Z 26, 131 (1923)

des Objekts wird es entweder frei oder eingebettet in einer passenden Flussigkeit untersucht Bei den starken Vergroßerungen ist stets ein Deckglas aufzulegen, damit eine Beruhrung des Objektivs mit dem Objekt vermieden und ein moglichst klares Bild erzielt werde Bei den schwachen Vergroßerungen ist das Deckglas meist entbehrlich Die Einstellung geschieht bei den starken Systemen vorsichtshalber am besten so, daß man den Tubus mittels der groben Einstellung oder aus freier Hand bis fast zur Beruhrung mit dem Deckglas senkt und dann mittels der Einstellschraube so lange hebt, bis das Bild moglichst deutlich ist

Sollen Konturen, feine Linien, Zeichnungen wahrgenommen werden, so versucht man durch Veranderung der Blendenoffnung die großte Deutlichkeit zu erzielen Oft ist schiefes Licht vorteilhaft großere Stative gestatten zu diesem Zwecke eine Horizontalverschiebung der Irisblende, bei kleinen Stativen hilft man sich durch Verstellung des Beleuchtungsspiegels u dgl — Farbige Objekte werden in der Regel mit großer Blendenoffnung und stets mit eingeschaltetem Kondensor betrachtet

Benotigt man kraftiges „auffallendes" Licht, so ist unter Umstanden eine Mikrobogenlampe mit zwischengeschalteter Sammellinse empfehlenswert

Der Wechsel zwischen durch- und auffallendem Licht wird erreicht, indem man die eine Hand einmal vor den Beleuchtungsspiegel, einmal zwischen Objekt und Lichtquelle halt Man soll sich angewohnen, alle Objekte, die bei schwachen Vergroßerungen betrachtet werden, in solcher Weise zu prufen

Oft kann ein passend gewahlter Hintergrund, schwarzes oder weißes Papier, das man unter den Objekttrager legt die Beobachtung erleichtern Bei starken Vergroßerungen kommt auffallendes Licht fur unsere Zwecke nicht zur Anwendung, hierzu sind besondere Vorrichtungen (Vertikalilluminator) notwendig

6 Bei der Prufung des Mikroskops in bezug auf Optik und Mechanik wird man am besten einen erfahrenen Mikroskopiker zu Rate ziehen Will man sie selbst vornehmen, so kann das Auflosungsvermogen des schwachen Systems mittels der Schuppen des Kohlweißlings, das des starken mittels Pleurosigma angulatum untersucht werden[38]

§ 4. Das Auslesen von Pulvern unterm Mikroskop.

Die Probe wird auf einen Objekttrager gebracht und daselbst mittels der sauberen Praparıernadel in dunner Schicht ausgebreitet Der Objekttrager wird unter das binokulare Mikroskop gelegt, auf dessen Objekttisch sich je nach Bedarf etwas mattes dunkles oder helles Papier befindet, falls das Instrument nicht mit den entsprechenden Hintergrundscheiben ausgestattet ist Die linke Hand faßt den Objekttrager zwischen Zeigefinger und Daumen, indem man das Praparat entsprechend bewegt, wird man die

[38] Vgl z B Hager-Tobler, Mikroskop, Berlin 1925

einzelnen Partikelchen gut wahrnehmen konnen Um sie auszulesen, nimmt man in die rechte Hand eine Praparıernadel Die Spitze derselben benetzt man mit einer Spur Glycerin, indem man z B einen Tropfen auf dem Rucken der linken Hand verreibt und mit der Nadel uber diese Stelle hinwegfahrt Man bringt nun (Beobachtung mit freiem Auge) die Spitze der Nadel unter das Objektiv und stellt hierauf, wenn notig, nochmals scharf auf das Pulver ein Die Nadelspitze wird dabei undeutlich und doppelt uber dem Praparat erscheinen Man senkt sie, bis sie das fragliche Kornchen beruhrt, das leicht an ihr haftet Meist werden auch ein paar benachbarte Kornchen erfaßt werden Senkt man hierauf die Spitze in einen in der Nahe befindlichen Wassertropfen, so fallen die Kornchen ab Diese Auslesemanipulation wird wiederholt, bis man eine genugende Anzahl Kornchen aus dem Gemenge herausgefischt hat Da sie noch mit fremden Kornern vermengt sind, ist ein weiteres Auslesen angebracht Man entfernt zunachst das Wasser, indem man ein Streifchen Filtrierpapier oder eine Glascapillare so lange in den Tropfen bringt, bis er aufgesaugt ist Hierauf wird die Trennung der verschiedenen Teilchen unter dem Mikroskop fortgesetzt, indem man z B die einen nach rechts, die anderen nach links schiebt Dazu dient die unbenetzte (gereinigte) Praparıernadel Schließlich wird der fremde Bestandteil mit einem Papierstreifchen weggewischt Mit dem gewohnlichen, nicht binokularen Mikroskop ist der Versuch moglich, erfordert aber mehr Muhe, bzw Ubung Man wahle die schwachste Vergroßerung Ist das Objektiv (wie z B Winkel [Gottingen] AB) teilbar, so benutzt man nur die eine Halfte Fur mineralogische Zwecke wird das Lupenstativ von W und H Seibert empfohlen

Die mikroskopische Technik hat neuestens in der hier beruhrten Richtung durch Siedentopf, Péterfi und Chambers weitgehende Vervollkommnung erfahren[39]

Auszahlung unter dem Mikroskop Von diesem in der mikroskopischen Praxis vielfach geubten Verfahren sei hier nur eine Methode von J S Owens[40] zur Bestimmung des Staubgehaltes der Luft als Beispiel angefuhrt Das Prinzip besteht darin, daß ein sich mit Schallgeschwindigkeit bewegender feiner Luftstrom gegen Deckglaschen geleitet wird Die in der Luft enthaltenen Staubteilchen, die bei der durch Druckverminderung erfolgenden Kondensation des Wasserdampfes der Luft als Kondensationskerne wirken, bleiben infolge ihrer Wasserhulle am Deckglaschen haften Die Menge der Staubteilchen kann durch Auszahlung unter dem Mikroskop ermittelt werden [Die Auszahlung wird sehr erleichtert, wenn man in das Okular (an Stelle des Mikrometerplattchens, s u) eine in kleine Quadrate geteilte Platte „Okularnetzmikrometer" einlegen kann Naheres findet man in den Werken uber Mikroskopie, evtl auch in ausfuhrlichen Preislisten der optischen Firmen] Ferner kann eine mikrochemische Untersuchung

---

[39] Tibor Péterfi, Das mikrurgische Verfahren, Die Naturwissenschaften 11, 81 (1923) Vgl auch das Praktikum Ferner R Chambers, Science, N S 54, 411 (1921), Biological Bull 34, 121 (1918), Sc N S 54, 552 (1921), The Anatomical Record 24, 1 (1922), Journ of Bacteriol 8, 1 (1922)

[40] C 1922, IV, 1157

der Staubteilchen (qualitativ) vorgenommen werden. Der Apparat soll sich zur Prüfung der Wirkung von Luftreinigungsanlagen eignen.

§ 5. Längenmessung unter dem Mikroskop; Anwendungen.

1. Allgemeines. Wenn die reelle Größe eines mikroskopischen Objektes bestimmt werden soll, benutzt man ein „Mikrometer", deren es verschiedene Arten gibt. Am häufigsten angewandt und für unsere Zwecke ausreichend ist das „Okularmikrometer" in Verbindung mit dem „Objektmikrometer".

Ersteres ist ein rundes Glasplättchen, das in seiner Mitte eine eingeritzte Teilung besitzt, meist 5 mm in Zehntelmillimeter geteilt. Es kann zwischen Augen- und Kollektivlinse (den beiden Linsen des Okulars) eingelegt werden. In der Regel ist bei den Okularmikrometern die erstere verschiebbar eingerichtet, damit ihre Stellung der Sehweite des Beobachters angepaßt werden kann. Man lege es mit der Teilung nach unten ein. Der Wert eines Teilstriches wird meist von der Firma angegeben, will man ihn selbst bestimmen, so legt man ein Objektmikrometer (Objektträger mit eingeritzter Skala) auf den Objekttisch und beurteilt, wie die beiden Skalen miteinander übereinstimmen. Da das Objektmikrometer eine Teilung von genau bekannten Werten enthält, z. B. ein Millimeter in 10 oder 100 Teile geteilt, so ergibt der unmittelbare Augenschein, welcher Wert einem Intervall des Okularmikrometers zukommt. Man legt für die in Betracht kommenden Objektive (und evtl. Tubuslängen) eine kleine Tabelle an. Als Maßeinheit ist ein Tausendstelmillimeter (1 Mikron = 1 μ) üblich.

Von den Anwendungen, die die mikrometrische Messung auf unserem Gebiet erfahren hat, erwähnen wir die folgenden, wenn es sich dabei auch teilweise um quantitative Methoden handelt, so erscheint ihre Einfügung an dieser Stelle doch am passendsten.

2. Anwendungen.

a) Bestimmung der Dimensionen mikroskopischer Krystalle zum Zwecke ihrer Charakteristik.

In den mikrochemischen Werken von H. Behrens werden bei den Erkennungsformen der einzelnen Stoffe meist die Dimensionen der betr. Mikrokrystalle angegeben, z. B.

Kaliumchloroplatinat	10—70 μ	Calciumsulfat	15—90 μ
Natriumuranylacetat	10—70 „	Kupferkaliumbleinitrit	10—25 „
Caesiumchloroplatinat	3—5 „	Mercurijodid	40—60 „
Rubidiumchloroplatinat	10—20 „	Caesiumchlorostannat	30—40 „
Chlorsilber	10—20 „	Natriumfluorosilicat	70—120 „
Magnesiumammoniumphosphat	10—20 „	Strontiumcarbonat	6—12 „
Manganoxalat	100—120 „	Kaliumfluoroborat	60—80 „
Kobaltkaliumnitrit	20 „	Caesiumalaun	40—90 „
Natriumzinkcarbonat	7—25 „	Silberbichromat	70—2000 „
Cadmiumoxalat	40—80 „	Kaliumwismutsulfat	6—60 „
Bariumsulfat	5—12 „	Caesiumchloroantimonit	20—80 „
Strontiumsulfat	20—50 „	Arsentrioxyd	6—10 „

Die Angaben beziehen sich auf die großte Kante des fraglichen Krystalls (Dasjenige Element, zu dessen Nachweis die Erkennungsform dient, ist gesperrt gedruckt) Diese Dimensionen werden nur bei Einhaltung bestimmter Vorschriften zu beobachten sein und gelten uberhaupt nur in ganz beilaufiger Annaherung Am besten konnen sie in homologen Reihen, wie

Tl_2PtCl_6, Cs_2PtCl_6, Rb_2PtCl_6, K_2PtCl_6,

zur Charakteristik benutzt werden, doch ist hierbei unter allen Umstanden große Vorsicht angebracht

b) Bestimmung des Gewichtes kleiner Metallkügelchen

Kennt man den Durchmesser und das spezifische Gewicht eines Metallkugelchens, so kann das absolute Gewicht leicht berechnet werden Auf diesem Prinzip beruhen z B die Bestimmungsmethoden von V Goldschmidt[41] fur Gold- und Silberlegierungen und von Raaschou[42] fur Quecksilber

c) Gasanalyse nach Aug Krogh, Bläschenmethode[43]

Das zu untersuchende Gasblaschen wird gemessen, hierauf mit dem Absorptionsmittel behandelt und endlich nochmals gemessen Die Messung geschieht abweichend vom oben angegebenen Verfahren, indem man die Gasblase mittels einer Camera lucida auf einen Schirm projiziert, auf welchem eine Anzahl konzentrischer Kreise von bekanntem Durchmesser gezeichnet sind So ist es moglich, den Durchmesser dieses Bildes auf etwa 0,1 mm genau zu ermitteln, wahrend das Blaschen selbst einen Durchmesser von 0,1—0,5 mm besitzt Die Vergroßerung ist 66—200fach zu wahlen Der Fehler betragt bei Luftanalysen 1—2%

d) Geometrische Gesteinsanalyse nach Delesse Rosiwal[44]

Das Verfahren beruht auf folgender Grundlage Auf einer ebenen Schliffflache eines gleichmaßig zusammengesetzten Gesteines verhalt sich die Summe der in der Schnittflache liegenden Flachenanteile der einzelnen Mineralkomponenten so, wie die Summe ihrer Volumina in dem gemengten Gesteine Die von Delesse geubte Flachenmessung ersetzt Rosiwal durch eine Linienmessung Es ist dabei im wesentlichen einerlei, wie die betreffende Linie durch die auszumessende Flache des Dunnschliffs gefuhrt wird, d h man kann ebensowohl ein regelmaßiges Netz von Linien, wie unregelmaßige, uber den betreffenden Querschnitt gefuhrte Linien, die gerade, gebrochen oder gekrummt sein konnen, ausmessen Wesentlich ist nur, daß dieselben genugend lang gewahlt werden, damit man eine einwandfreie Mittelzahl gewinne

Das Verfahren besteht also darin, daß man sich zuerst einen Dunnschliff verschafft, dessen Große von der Korngroße der Bestandteile abhangt Soll die Messung auf 1% genau ausfallen, so soll die auszumessende Linie („Mengenlinie“ oder „Indicatrix“) hundertmal so lang sein als der durchschnittliche Durchmesser eines Korns Statt eines großeren konnen naturlich auch mehrere kleinere Dunnschliffe ausgemessen werden Rosiwal empfiehlt fur eine Korngroße von 5 mm zwei Dunnschliffe von 2 × 2 cm fur eine Korngroße von 1 mm oder weniger genugt ein einziger Dunnschliff

---

[41] Fr **16** (1877) 434 Daselbst S 449 Vgl auch **17** (1878) 142 Guerreau, C 1902, II, 715

[42] Fr **49** (1910) 172

[43] Skandinavisches Archiv f Physiologie **20,** 279 (1908) C 1908, I, 1085

[44] M A Delesse, Compt rend XXV (1847) Nr 16, 544 A Rosiwal, Verh d k k Geolog Reichsanstalt Wien, 1898, 143 Uber weitere Literatur vgl Stahler-Tiede-Richter, II, 2, 692

Die Mengenlinie soll moglichst so gezogen werden, daß ein und dasselbe Korn nur einmal getroffen wird Sie wird mittels Tinte oder Tusche am Deckglas gezogen und die Abschnitte, die den einzelnen Gebieten (Bestandteilen) entsprechen, werden mittels des Okularmikrometers ausgemessen Zweckmaßig benutzt man ein Netzmikrometer

§ 6. Winkelmessung an Mikrokrystallen.

Fur die Zwecke der Mikrochemie genugt im allgemeinen die Messung derjenigen Winkel, die im mikroskopischen Bilde als solche beobachtet werden Zur Ausfuhrung der Messung sind ein Fadenkreuzokular und ein drehbarer, mit Gradteilung versehener Objekttisch erforderlich Die Messung wird stets an mehreren Individuen vorgenommen, da sie nur unter der Voraussetzung richtig ist, daß die Schenkel des Winkels mit der Tischebene parallel laufen[44a]

Nicht nur die Winkel haben Interesse, welche von zwei Kanten eingeschlossen werden, sondern auch jene, welche die sog „Ausloschungsrichtungen“ mit den Krystallkanten bilden, hieruber folgt das Nahere spater

Weil es bei diesen Messungen auf die moglichst genaue Sichtbarmachung der Konturen ankommt, ist die Blendenoffnung klein zu wahlen Planspiegel!

§ 7. Das Verhalten der Objekte im polarisierten Licht.

1 Die Doppelbrechung Zum Studium der hierher gehorigen Erscheinungen[45] ist das Mikroskop mit zwei Nicolschen Prismen und einem Gipsplattchen ausgerustet Der eine Nicol, „Polarisator“, befindet sich unter dem Objekttisch, der andere, „Analysator“, wird entweder zwischen Objektiv und Okular eingeschoben oder (drehbar) auf das letztere aufgesetzt Die Gipsplatte kann ebenfalls an verschiedenen Stellen zugeschaltet, z B unmittelbar uber dem Objektiv oder unter dem Analysator eingeschoben werden In dem Stativ (Abb 1) wird der Polarisator knapp unterhalb der Irisblende eingelegt, der Analysator auf das Okular aufgesetzt

---

44a) Uber ein vereinfachtes Verfahren vgl Praktikum S 168

45 Es sei ausdrucklich betont daß zum Verstandnis der Polarisations-Erscheinungen das Studium entsprechender Spezialwerke erforderlich ist von welchen wir z B Weinschenk, Das Polarisationsmikroskop, Freiburg i B 1910 H Ambronn, Polarisationsmikroskop, Leipzig 1892, F Rinnes Anleitung (s S 15), W J Schmidt Anleitung zu polarisationsmikroskopischen Untersuchungen f Biologen Bonn 1924 u W J Schmidt, Die Bausteine des Tierkorpers im pol Licht, Bonn 1924 erwahnen wollen woselbst auch weitere Literatur zu finden ist Wir mussen uns hier darauf beschranken, eine knappe Anleitung zum Gebrauch der Polarisationseinrichtungen fur die Zwecke der Mikrochemie zu geben Uber einfache Behelfe zum Ersatz von Nicolschen Prismen vgl Praktikum S 169

Fur die folgenden Versuche ist zunachst vorausgesetzt, daß die Beleuchtungslinse (der Kondensor) entfernt worden sei, d h daß mit sog parallelem Lichte gearbeitet werde

Schalten wir die beiden Nicolschen Prismen ein und drehen wir das eine um die Achse des Instrumentes, so wechselt die Helligkeit des Gesichtsfeldes, wenn sie am großten ist, nennt man die Stellung der Nicols „parallel", wenn sie am kleinsten ist, d h Dunkelheit herrscht, „gekreuzt" Wir wollen dabei noch die Annahme machen (die bei den meisten Instrumenten zutreffen wird oder sich leicht verwirklichen laßt), daß bei gekreuzten Nicols die Polarisationsebene des einen Nicols von vorn nach ruckwarts verlauft und infolgedessen die des anderen von rechts nach links [46] Bringt man zwischen die gekreuzten Nicols einen Krystall, so konnen zunachst zwei Falle eintreten

a) Das Gesichtsfeld bleibt dunkel, Krystalle, welche diese Eigenschaft in allen Lagen besitzen, werden einfachbrechend genannt, sie gehoren dem tesseralen System an (Kochsalz) Dasselbe Verhalten zeigen die amorphen Substanzen [47]

b) Das Gesichtsfeld wird im allgemeinen durch den Krystall aufgehellt der Krystall ist ein „doppelbrechender", er kann nicht dem tesseralen, wohl aber irgendeinem anderen Krystallsystem angehoren Es sind nun zwei Falle moglich, welche darauf Bezug haben, daß sich die Krystalle dieser Art in bestimmten Lagen (in der Richtung der sog „optischen Achsen") unter den bestehenden Voraussetzungen wie einfachbrechende Korper verhalten, d h das Gesichtsfeld nicht aufhellen

α) Es gibt im Krystall nur eine einzige Richtung, in der er zwischen gekreuzten Nicols nicht aufhellt der Krystall ist „optisch einachsig", er gehort dann entweder dem hexagonalen oder dem tetragonalen System an Die Richtung der optischen Achse stimmt in diesem Fall mit der der krystallographischen Hauptachse uberein

β) Es gibt im Krystall zwei Richtungen, welchen die erwahnte Eigenschaft zukommt der Krystall ist „optisch zwei-

---

[46] Um die Orientierung eines Nicols rasch festzustellen, kann man folgenden Versuch ausfuhren man bringt einige Nadeln von Anthrachinon in ein Tropfchen Nitrobenzol, legt ein Deckglas auf und betrachtet unter dem Mikroskop bei Einschaltung des fraglichen Nicols (Analysator oder Polarisator) Wird das Objekt (oder der Nicol) gedreht, so verblassen die Nadeln, wenn ihre Langsrichtung mit dem Hauptschnitt des Nicols zusammenfallt (bzw auf dessen Polarisationsebene senkrecht steht), in der darauf senkrechten Lage treten sie kraftig hervor

[47] Es wird dabei angenommen, daß die Korper nicht etwa durch Druck oder Zug in dem Lichtbrechungsvermogen beeinflußt werden, wodurch eine Art kunstlicher Doppelbrechung zustande kommen kann Unter den Gespinstfasern findet man z B derartige, an die Doppelbrechung der Krystalle erinnernde Erscheinungen sehr haufig

achsig“, er gehört dem rhombischen, monoklinen oder triklinen System an.

Die Unterscheidung eines optisch einachsigen von einem optisch zweiachsigen Krystall ist unter Umständen mittels „konvergenten polarisierten Lichtes“ möglich. Wie in einem sochen Fall verfahren werden kann, ist aus folgendem Versuch ersichtlich. Man bringt über dem Polarisator, d. h. unmittelbar unter dem Objekt einen Kondensor an, setzt ein möglichst starkes Objektiv ein und entfernt das Okular (die Nicols befinden sich in gekreuzter Lage). Sieht man jetzt durch den Tubus, so zeigen sich Interferenzfiguren, wobei wieder zwei typische Fälle in Betracht kommen.

α) Es erscheinen farbige konzentrische Kreisringe, durchschnitten von einem schwarzen Kreuz, dessen Balken sich beim Drehen des Präparats nicht trennen (Abb. 2). Es liegt ein optisch einachsiger Körper vor. Übungspräparat: Jodoform (käufl. Krystalle).

β) Man sieht kreisförmige oder elliptische Ringe (Abb. 3) und ein schwarzes Kreuz, das sich beim Drehen des Präparats in zwei Hyperbeln auflöst (Abb. 4). Es liegt ein optisch zweiachsiger Körper vor. Übungspräparat: Spaltstücke von Muskovit.

Abb. 2 Abb. 3 Abb. 4
Achsenbilder.

Sehr oft sieht man von diesen Achsenbildern nur einzelne Teile, z. B. bei den zweiachsigen Körpern nur einen Hyperbelast mit den zugehörigen Ringen (oder wohl auch ohne dieselben). Übungspräparat: Spaltstücke von Kandiszucker.

Bei den mikrochemischen Reaktionen wird man selten Gelegenheit zur Wahrnehmung von guten „Achsenbildern“ haben, weil die Krystalle zu klein sind[47a].

Wir fügen noch hinzu, daß man ein schwarzes Kreuz (ohne farbige Ringe) auch bei Krystallaggregaten, die sich zwischen gekreuzten Nicols befinden, häufig zu sehen bekommt (Kugeln von Cerformiat u. v. a.). In diesem Fall ist ein Rückschluß auf die Anzahl der optischen Achsen natürlich nicht möglich.

2. Wir besprechen weiter noch einige Kennzeichen, welche einerseits die „Auslöschungsrichtungen“ betreffen, andererseits mit dem „Charakter“ der Doppelbrechung zusammenhängen.

Wenn man einen doppelbrechenden Krystall nach und nach zwischen gekreuzten Nicols in den verschiedenen Lagen betrachtet, welche er einnimmt, während man dem Objekttisch langsam eine

---

[47a] Indes sind auch für kleine Krystalle, bis zu 20 μ herab, Vorrichtungen konstruiert worden, s. A. Ehringhaus, C. 1919, IV, 308.

volle Umdrehung gibt, so wird der Krystall meist in vier Lagen dunkel erscheinen, von welchen je zwei aufeinander senkrecht stehen. Man nennt diese Richtungen, in welchen sich der Krystall also wie ein einfach brechender verhält, die „Auslöschungsrichtungen“. Um sie festzuhalten, kann man sie mit den Strichen des Fadenkreuzokulars in Übereinstimmung bringen. Nun sind wieder zwei Fälle möglich.

a) Die gerade Auslöschung. Wenn die Auslöschungsrichtung einer Krystallkante parallel läuft, bzw. auf ihr senkrecht steht, so nennt man die Auslöschung mit Bezug auf diese Kante eine „gerade“. Bei nadelförmigen Krystallen ist dieser Fall sehr häufig. Übungspräparat etwa Manganoxalat (zu erhalten durch Einlegen eines Körnchens Oxalsäure in einen Tropfen Manganchlorürlösung, 1 : 100, Abb. 5).

b) Die schiefe Auslöschung. Wenn die Auslöschungsrichtungen mit einer Krystallkante Winkel einschließen, die von

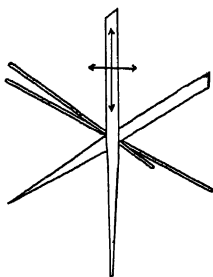



Abb. 5. Manganoxalat.

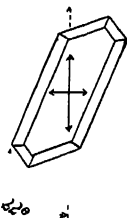



Abb. 6. Natriumchloroplatinat.

0° und 90° verschieden sind, so nennt man die Auslöschung mit Bezug auf diese Kante eine „schiefe“.

Auch hier werden gewöhnlich die Hauptkanten berücksichtigt, d. h. die, nach welchen der Krystall vorwiegend entwickelt ist. In diesem Sinne sagt man wohl auch kurz „der Kristall“ habe gerade oder schiefe Auslöschung. Unter der „Auslöschungsschiefe“ versteht man den Winkel, den die Auslöschungsrichtung mit der fraglichen Krystallkante einschließt. Übungspräparat für schiefe Auslöschung Natriumchloroplatinat, Abb. 6. Das Kreuz bedeutet die Auslöschungsrichtungen.

3. Zu weiterer Charakteristik der doppelbrechenden Krystalle benutzt man das Gipsplättchen. Dieses ist von einer solchen Dicke und Orientierung, daß es zwischen gekreuzten Nicols eine ganz bestimmte Interferenzfarbe, das „Rot erster Ordnung“ zeigt, welche Farbe die Eigentümlichkeit besitzt, daß sie sehr leicht in andere Farben übergeht, wenn auch nur ganz schwach doppelbrechende Krystalle zusammen mit dem Gipsplättchen, d. h.

uber oder unter demselben betrachtet werden Die Farben, die hierbei entstehen, sind entweder „Additionsfarben“ oder „Subtraktionsfarben“ [48], d h das Objekt wirkt auf das polarisierte Licht entweder im selben Sinne wie das Gipsplattchen (Addition) oder im entgegengesetzten (Subtraktion)

Um das Maximum der Wirkung zu erzielen, werden die Krystalle in einer Lage gepruft, die sich um 45^{0} von derjenigen unterscheidet, bei welcher Ausloschung stattfindet, man dreht also zuerst den Objekttisch bis zum Dunkelwerden des Krystalls und hierauf noch um 45^{0}

Um ferner das Manipulieren mit der Gipsplatte und ihre Orientierung kennen zu lernen (welche bei verschiedenen Instrumenten eine verschiedene sein kann), breitet man am Objekttrager etwa 10 mg einer 1$^{0}/_{0}$igen Harnstofflosung zu einem Tropfen von 6—7 mm Durchmesser aus und laßt eindunsten Es hinterbleibt ein Aggregat von Nadeln, welche so unter das Mikroskop gebracht werden, daß eine bestimmte Gruppe „unter + 45^{0}“ orientiert erscheint, d h bei horizontal umgelegtem Tubus von links unten nach rechts oben streichen wurde Die Harnstoffkrystalle werden nun zwischen gekreuzten Nicols in verschiedenen Farben erscheinen, die dickeren weiß oder farbig, die dunneren weiß oder grau Es wird nicht schwer sein, ein Gruppe von grauen Krystallen in der angegebenen Weise ins Gesichtsfeld zu bringen Wird nun das Gipsplattchen zugeschaltet, so wechseln die Farben, und zwar werden die grauen (dunnen) Krystalle nun entweder gelb oder blau, ersteres ist die Subtraktions-, letzteres die Additionsfarbe Bei einer Drehung des Objekts oder des Gipsplattchens um 90^{0} schlagen die Farben in die komplementaren um

Da sich, wie erwahnt, bei Entstehung der blauen Farbe die Wirkungen von Krystall und Gipsplatte addieren, da ferner in der Harnstoffsaule die sog Richtung der großeren Geschwindigkeit senkrecht zur Saulenachse steht, so konnen wir (falls dies nicht schon von seiten des Optikers geschehen ist) an der Fassung des Gipsplattchens ein- fur allemal eine Marke anbringen, welche diese Richtung angibt Sie wird konventionell mit „a“ bezeichnet, wahrend man der darauf senkrecht Stehenden die Bezeichnung „c“ beilegt

Anmerkungen 1 In den mikrochemischen Werken von H Behrens sind Krystalle, welche sich dem Gipsplattchen gegenuber wie Harnstoff verhalten kurz als positiv doppelbrechend bezeichnet jene welche das entgegengesetzte Verhalten zeigen werden negativ doppelbrechend genannt („Charakter der Doppelbrechung“) Im vorliegenden Werkchen wird gelegentlich auch gesagt Additions-(Subtraktions-)Farbe in der Langsrichtung was mir richtiger erscheint

2 Das Gipsplattchen gestattet die Auffindung eines geringen Grades von Doppelbrechung da eine kleine Verschiedenheit im Farbenton leichter vom Auge erkannt wird als der entsprechende kleine Helligkeitsunterschied

3 Die Polarisationseinrichtung des Mikroskops dient u a zur Erkennung des Pleochroismus (auch „Di - bzw „Trichroismus“ genannt) Man versteht darunter kurz gesagt die Verschiedenheit der Farbe in den verschiedenen Richtungen eines Krystalls Diese Verschiedenheit kann erkannt werden, wenn man den Krystall bei ausgeschaltetem Analysator (Polarisator) mittels des Objekttisches uber (unter) dem Polarisator (Analysator) dreht Naturlich kann auch der Krystall ruhig bleiben und der

---

[48] Im Sinne von Schroeder v d Kolk Mikroskop Krystallbestimmung, Wiesbaden 1898 Hubsche Abbildungen von Additions- und Subtraktionserscheinungen findet man in Herzog, Mikroskop Unters d Seide, Berlin 1924, S 64 ff

eine Nicol gedreht werden. Bei sehr kleinen Kryställchen ist dies zweckmäßiger, weil das Auge Veränderungen am ruhenden Objekt leichter wahrnimmt. Die beiden Farben, die den in Betracht kommenden Richtungen entsprechen, gelangen hierbei nacheinander zur Beobachtung. Das von oben bzw. von der Seite auf das Objekt auffallende Licht ist bei diesen Versuchen durch Vorhalten der Hand abzublenden. — Der Pleochroismus ist eine sehr häufige Erscheinung, sie wird aber für unsere Zwecke nur dann zur Charakteristik herangezogen, wenn sie in hervorragendem Maße vorhanden ist. Hübsche Präparate zur Veranschaulichung des Pleochroismus sind Yttriumplatincyanür (käufl.), Herapathit (§ 79), Verbindung von Chloranil und Dimethylanilin (§ 66) u. a. Bemerkenswert ist der Pleochroismus von Fasern, die durch kolloide Metalle gefärbt sind (Ambronn).

4. Es kommt vor, daß ein Krystall in jeder Lage, die man beim Drehen des Objekttisches erzielen kann, aufhellt, der Grund kann ein verschiedener sein, z. B. kann Zwillingsbildung vorliegen (Coffein).

§ 8. Bestimmung der Brechungsindices.

I. Optisch isotrope Körper.

1. Irgendein (farbloses) Objekt ist unter sonst gleichen Umständen um so besser zu sehen, je mehr sein Brechungsindex von dem seiner unmittelbaren (farblosen) Umgebung verschieden ist. Daher sieht man z. B. Kochsalzkörnchen in Luft sehr gut, in Weingeist schlechter und in Äthylenbromid fast gar nicht. Wir entnehmen daraus, daß Äthylenbromid und Kochsalz annähernd denselben Brechungsindex haben. Ist in einem solchen Fall der des einen Stoffes bekannt, so kann man auf den des anderen schließen. Darauf beruht das „Einbettungsverfahren", bei dem man die Aufgabe hat, eine Flüssigkeit ausfindig zu machen, in der die Kanten des gegebenen Objekts unsichtbar werden.[49] Begreiflicherweise bedarf man einer größeren Reihe von derartigen Flüssigkeiten. Da sie auf die zu prüfenden Stoffe nicht einwirken dürfen, so ist eine gewisse Auswahl erforderlich. Auch sollen die Vergleichstoffe einer derartigen Reihe möglichst so beschaffen sein, daß man je zwei Nachbarn miteinander mischen kann, damit sich die Zwischenwerte kontrollieren lassen. Folgende zwei Reihen sollen zunächst hier angeführt werden (Tabelle).

Die Brechungsexponenten der Mischungen lassen sich nach der Mischungsregel berechnen, z. B. besitzt ein Gemenge gleicher Raumteile Hexan (1,37) und Heptan (1,39) den Exponenten 1,38. Damit man die betreffende Berechnung leicht vornehmen kann und beim Versuch nicht zu viel Flüssigkeit opfern muß, sind die spezifischen Gewichte angegeben. Die Flüssigkeiten sollen möglichst so gemengt werden, daß die Flüchtigkeit der zu mischenden

[49] Genau genommen sollen diese Versuche bei ganz bestimmter Temperatur und in monochromatischem Licht ausgeführt werden, für unsere Zwecke ist dies nicht notwendig. Vgl. zu diesem Kapitel F. M. Jäger, Physikochemische Messungen bei höheren Temperaturen. Groningen 1913. —

Tabelle der Brechungsindices[50]

I	Brechungsindex	Spez. Gewicht	Siedepunkt
Hexan	1,37	0,66	68
Heptan	1,39	0,71	98
Cajeputöl	1,46	0,92	174
Olivenöl	1,47	0,92	—
Ricinusöl	1,49	0,96	265
Benzol	1,50	0,89	80
Xylol	1,50	0,86	136
Buchenkernöl	1,50	0,92	—
Cymol	1,50	0,87	153
Zedernöl	1,51	0,98	237
Pseudocumol	1,51	0,89	170
Nelkenöl	1,53	1,05	253
Monochlorbenzol	1,54	1,12	132
Nitrobenzol	1,55	1,21	209
Anisol	1,56	0,99	220
o-Toluidin	1,57	1,01	199,7
o-Anisidin	1,57	1,10	216
Monobromphenol	1,58	—	194
Bromoform	1,59	2,83	151
Bittermandelöl	1,60	1,04	180
Chinaldin	1,61	—	247
Monojodbenzol	1,62	1,85	188
Chinolin	1,62	1,09	238
Schwefelkohlenstoff	1,63	1,26	46
Monochlornaphthalin	1,64	1,20	263
α-Monobromnaphthalin	1,66	1,50	277
Methylenjodid	1,76	3,34	180

II	Brechungsindex	Spez. Gewicht	Siedepunkt
Methylalkohol	1,32	0,81	66
Wasser	1,34	1,00	100
Äthyläther	1,36	0,72	35
Äthylalkohol	1,37	0,81	78
Amylalkohol	1,40	0,83	132
Chloroform	1,45	1,50	61
Glycerin	1,47	1,26	290
Kreosot	1,54	1,06	200
Anilin	1,60	1,04	183
Cadmiumborowolframat	1,70	3,60	—
Kaliumquecksilberjodid	1,72	3,20	—
Bariumquecksilberjodid	1,79	3,59	—

Stoffe nicht zu sehr verschieden ist, da sich sonst der Brechungsindex während des Arbeitens verändern kann. Aus diesem Grunde sind auch die beiläufigen Siedepunkte in die Tabelle aufgenommen.

Um zu erfahren, ob die Substanz, welche im Einbettungsmittel liegt, stärker oder schwächer bricht als dieses, stellt man bei möglichst enger Blendenöffnung (s. S. 22) das Mikroskop auf eine Kontur gut ein und hebt hierauf den Tubus; dabei schreitet ein feiner, heller Lichtschein (die

[50] Die Brechungsexponenten von einzelnen Stoffen, z. B. von Chinolin [Kley, Fr. **43** (1904) 160] verändern sich beim Aufbewahren und müssen daher von Zeit zu Zeit mittels des Refraktometers kontrolliert werden. Wie hierbei zu verfahren ist, erfährt man aus Anleitungen zu physikochemischen Meßmethoden, z. B. Wiedemann und Ebert, Physikal. Praktikum, oder Ostwald-Luther, Physikochem. Messungen. Ein einfaches und wie ich glaube sehr praktisches Verfahren, den Brechungsexponenten von Flüssigkeiten unter dem Mikroskop zu bestimmen, ist kürzlich von A. Möhring angegeben worden. C. 1923, II, 603. — Siehe auch P. Gaubert, C. 1923, IV, 380. F. Pregl, Fermentforschung, **2** (1917) 63.

„Beckesche Linie“) parallel mit der Kante gegen die starker lichtbrechende Substanz fort (Einfache Gedachtnisregel Beim Heben des Tubus wandert die helle Linie zum hoher brechenden Medium)

2 Nach K Spangenberg[51] benutzt man am besten die folgenden Mischungen, die sich aus sechs bzw sieben Flussigkeiten herstellen lassen

Bereich	Flussigkeit	Siedepunkt
1,742—1,589	Methylenjodid + + Bromoform	151—153° 150,5°
1,658—1,624	Monobromnaphthalin + + Chinolin	277° 238°
1,624—1,542	Chinolin + + Diaethylanilin	238° 215,5°
1,624—1,47	Chinolin + + Glycerin	238° 290° (meist niedriger, wegen des Wassergeh)

Die beiden letztgenannten Flussigkeiten mischen sich zwar in der Kalte, besonders wenn das Glyzerin uberwiegt, nur sehr zahe, die sich bildenden Schlieren verschwinden jedoch bei geringem Erwarmen Nachteile infolge der Hygroskopizitat des Glycerins wurden nicht beobachtet Diese Losungen genugen also fur die gebrauchlichen Indices Fur die (selten vorkommenden) Indices von 1,79 bis 2,05 konnen nach Merwin Mischungen von Methylenjodid mit As_2S_3, Sb_2S_3 und S (bis 1,96) dienen, sowie von Methylenjodid mit As_2S_3, S und SnJ_4 Daruber hinaus konnen (bis 2,75) geschmolzene Mischungen von Schwefel mit Selen Verwendung finden

Das Verfahren ist selbstverstandlich nicht nur fur Mikrokrystalle, sondern auch fur beliebige andere Objekte, z B fur Fasern, brauchbar Vgl die schonen Abbildungen in Herzog, Mikroskopische Untersuchung der Seide S 59

Uber Anwendung der Brechungsexponenten in der qualitativen anorganischen Analyse vgl die Arbeit von A Bolland[51a]

II Optisch anisotrope Korper

Da ein Lichtstrahl, der in einen optisch anisotropen, d h nicht tesseralen Krystall eindringt, im allgemeinen in zwei Strahlen zerlegt wird, welchen demgemaß ein verschiedener Brechungsindex zukommt, ist es unmoglich, vom Brechungsindex eines anisotropen Krystalls schlechthin zu sprechen Das Einbettungsverfahren kann daher bei diesem nur bedingungsweise einwand-

[51] Fortschr d Min , Krist u Petrogr 7, 3 ff (1922), daselbst auch weitere Literatur

[51a] C 1921, II, 977

freie Resultate liefern, und zwar lehrt die Krystalloptik, daß dies moglich ist, wenn man polarisiertes Licht verwendet und den Brechungsexponenten auf bestimmte Richtungen im Krystall bezieht Man erhalt dann zwei Zahlen, die oft in sehr guter Weise zur Charakteristik des betreffenden Stoffes herangezogen werden konnen

Wie in solchen Fallen zu verfahren ist, ergibt sich aus dem folgenden Versuch, den wir der unten zitierten Arbeit von P D C Kley entnehmen Man zerdruckt etwas Strychnin auf dem Objekttrager, benetzt mit einem Tropfen α-Monobromnaphthalin und legt ein (kleines) Deckglas auf Man bringt unter das Mikroskop, macht das Gesichtsfeld durch Einschaltung des oberen Nicols dunkel und bringt durch Drehen ein (Bruch-) Stuckchen zum Verschwinden Hierauf wird der obere Nicol ausgeschaltet und nachgesehen, ob das Objekt starker oder schwacher bricht als das Einbettungsmittel Ebenso verfahrt man, nachdem man das Praparat um 90° gedreht hat Auf diese Weise findet man, daß der Brechungsindex in der Richtung der Prismenkante großer und senkrecht darauf kleiner ist als 1,66 Setzt man die Versuche mit anderen Flussigkeiten fort, so findet man Gleichheit der Indices bei 1,73 und 1,63 [52]

Bei diesen Versuchen ist wie oben „paralleles" Licht anzuwenden, d h der Kondensor auszuschalten und der Planspiegel zu benutzen

§ 9. Anhaltspunkte für das Krystallsystem

gewahren folgende Merkmale, die wir der „Anleitung zum Bestimmen der Mineralien' von Fuchs-Brauns [53] entnehmen

„1 Alle Krystalle bleiben bei gekreuzten Nicols in jeder Lage dunkel, sie sind einfachbrechend, **regulär** (Caesiumalaun)

2 Die meisten Krystalle werden zwischen gekreuzten Nicols hell (oft nur grau) und farbig und besitzen gerade Ausloschung, einzelne bleiben in allen Lagen dunkel, sie sind doppelbrechend und optisch einachsig Man hat weiter den Umriß der dunkelbleibenden Krystalle zu beachten

a) der Umriß der dunkelbleibenden Krystalle ist vierseitig (oder achtseitig), quadratisch, die Krystalle sind **quadratisch** [tetragonal] (Calciumoxalat),

b) der Umriß ist sechsseitig, die Krystalle sind **hexagonal** (Kieselfluornatrium),

c) der Umriß der dunkelbleibenden Krystalle ist dreiseitig, die Krystalle sind **rhomboedrisch** (Natronsalpeter)

3 Alle Krystalle werden zwischen gekreuzten Nicols hell (oft nur grau) und farbig, sie sind optisch zweiachsig

a) alle besitzen gerade Ausloschung, sie sind **rhombisch** (Chlorblei)

b) die meisten besitzen schiefe, einige gerade Ausloschung sie sind **monoklin** (Gips),

c) alle Krystalle zeigen schiefe Ausloschung, sie sind **triklin** (Kupfervitriol)'

Genauere Feststellungen mussen dem Krystallographen uberlassen bleiben, vgl insbesondere noch die Arbeiten von F E Wright [54]

---

[52] Kley, Fr **43** (1904) 160 Bolland, M **31** (1910) 387

[53] Gießen 1907, S 71 — Eine ausfuhrlichere Behandlung des Gebietes gibt P Groth in Houbens Methoden der organischen Chemie I, S 677 bis 700 Leipzig 1921

[54] Z anorg Ch **68** (1910) 396 u spatere Veroffentlichungen

§ 10. Die Gefäße.

1 Die gebrauchlichen Proberohren sind fur mikroanalytische Zwecke oft zu groß, man benutzt deshalb kleinere, es ist aber in der Regel nicht notwendig, unter einen Kubikzentimeter Fassungsraum, d h 6 mm Weite und 30 mm Lange herabzugehen Fur die gewohnlichen Arbeiten verfertigt man die Proberohrchen aus leicht schmelzbarem Glas, fur besonders genaue Arbeiten sind einige solcher Rohrchen aus Quarzglas sehr wunschenswert [55] Sie sollen einen nicht zu kleinen Rand haben

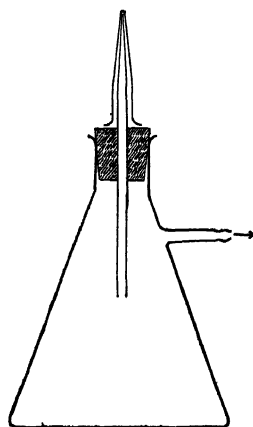



Abb 7 Zur Reinigung der Spitzrohrchen

2 Wird ein solches Proberohrchen in der unteren Halfte im Sinne der Abb 9 verjungt, so ergibt sich das Spitzrohrchen, bei dessen Anfertigung dafur zu sorgen ist, daß die Spitze nicht zu eng ausfallt, da sonst die Reinigung erschwert wird Sie geschieht in der Weise, daß man die mit der Pumpe verbundene Saugvorrichtung (Abb 7) benutzt, das Rohrchen ist nach mehrmaligem Ausspulen und Auflegen auf die Spitze rein, nach kurzem Anfacheln mit der Bunsenflamme auch trocken

Zur Aufbewahrung der Rohrchen dient ein Holzblockchen (Abb 8) von etwa 15 × 4 × 3 cm Abmessung, in das eine Anzahl Locher verschiedener Durchmesser gebohrt sind Die großeren nehmen die Probe- und Spitzrohrchen auf, in die kleinen setzt man die unten zu erwahnenden „ausgezogenen Rohrchen“, wenn darin ein Niederschlag sedimentieren soll od dgl

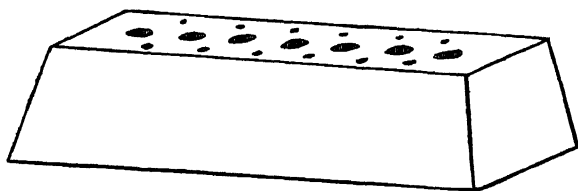



Abb 8 Block zum Aufbewahren der Spitzrohrchen usw

Das Spitzrohrchen bietet gegenuber dem Proberohrchen den Vorteil, daß der Niederschlag auf ein kleineres Gebiet zusammengedrangt, daher leichter wahrgenommen wird und daß man ihn deshalb nach dem Sedimentieren vollstandiger von der Losung trennen kann [56]

[55] Bezugsquelle z B W C Heraeus, Hanau a M
[56] Auf demselben Prinzip beruhen die Mayrhoferschen „Capillar-Eprouvetten“, Mayrhofer, Az 6

Das Einbringen des Versuchstropfens in das Spitzröhrchen geschieht nicht unmittelbar aus dem Standglas, sondern in der Regel mittels einer Glas- (Quarz-) Capillare, mittels einer Platinöse oder mittels des Rührhäkchens (S. 41), da man nur auf solche Weise genügend kleine Tropfen anwenden kann.

Die Beobachtung der Reaktion erfolgt bei Färbungen unmittelbar mit freiem Auge gegen weißen Hintergrund, evtl. von

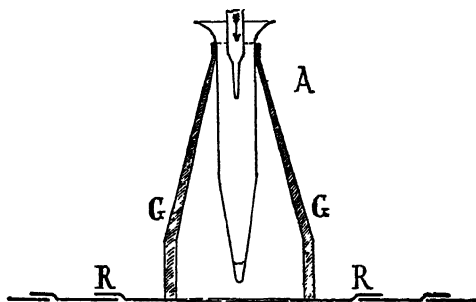



Abb. 9. Erhitzen von Spitzröhrchen im Dampf- (Wasser-) Bad.

oben. Über die Beobachtung von Niederschlägen findet sich weiter unten ein besonderer Absatz.

3. Das Erhitzen der Probe- und Spitzröhrchen geschieht stets in einem passenden Bad, da die Flüssigkeit beim freien Erhitzen, z. B. über dem Zündflämmchen, leicht herausgeschleudert wird. Man benutzt einen Aufsatz (Abb. 9), der auf das Wasser-

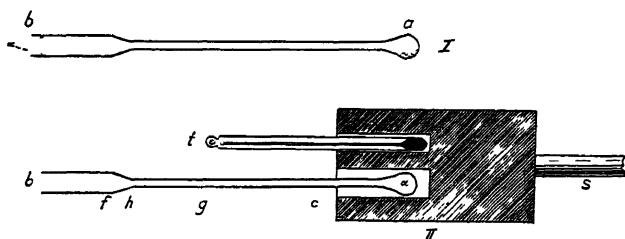



Abb. 10. Erhitzungsblock für zugeschmolzene Röhrchen.

bad aufgelegt wird und den man durch Verjüngen einer Glasröhre leicht herstellen kann. Soll die Probe eingedampft werden, so leitet man durch das ebenfalls aus der Abbildung ersichtliche Röhrchen einen (mittels Watte filtrierten) Luftstrom in das Innere des Spitzröhrchens. Oft ist es zweckmäßig, ein kurzes Schlauchstück auf das Röhrchen zu schieben, damit nur der untere Teil erhitzt wird.

Zum Erhitzen von zugeschmolzenen Röhrchen dient entweder a) ein kleiner Block aus Kupfer oder Aluminium, abgebildet in Abb. 10, zu der zu bemerken ist, daß t ein kurzes Ther-

mometer (S 82) bedeutet und daß der Block, dessen Dimensionen etwa 5×3×3 cm sind, mittels des eingeschraubten Eisenstabes s in ein gewohnliches Stativ eingeklemmt wird[56a] Oder man verwendet b) ein Mikrodampfbad, das man aus einer metallenen Proberohre improvisiert Ich benutze eiserne Gasleitungsrohren von 13 oder 17 mm Lumen und etwa 18 cm Lange, die an dem unteren Ende hart verlotet sind Das obere Ende wird ein wenig erweitert und innen glatt gefeilt, damit man die Rohren im nicht gebrauchten Zustande gut verstopseln kann Es ist bequem, eine großere Anzahl solcher Rohren mit Badflussigkeiten, z B Toluol (110°), Amylalkohol (130°), Anisol (154°), Anilin (180°), Athylbenzoat (210°) und Chinolin (240°) vorratig zu haben

Ist kein großer Druck im Innern des zugeschmolzenen Rohrchens zu erwarten, so kann naturlich auch eine gewohnliche Proberohre, in der sich etwas Badflussigkeit befindet, Verwendung finden[57]

c) An dieser Stelle sei, auf die enormen Drucke aufmerksam gemacht, welche kleine zugeschmolzene Rohrchen ertragen Sie sind deshalb z B zur Veranschaulichung der kritischen Temperatur zu empfehlen Um den Versuch mit Kohlensaure auszufuhren, bereitet man ein Rohr nach Abb 11 vor, dessen weiterer Teil etwa 25 cm³ faßt, es sei in ein Retorten-

Abb 11 Einschmelzen flussiger Kohlensaure

stativ eingeklemmt Man leitet das getrocknete Gas z B aus dem Kippschen Apparat hindurch und schmilzt zuerst die (capillaren) Verengungen bei a und d ab Dann wird b mit Asbestwolle umwickelt, die man mittels einer Pinzette in flussige Luft getaucht hat Ist genug feste Kohlensaure in b kondensiert, so schmilzt man noch bei c ab — Der Teil a, b, c ist in etwa naturlicher Große gezeichnet

Zur Demonstration wird das Rohrchen in ein einfaches Drahtgestell eingeklemmt und in eine starkwandige Proberohre gebracht, die man im Projektionsapparat erwarmt bzw abkuhlt Solche Rohrchen sind auch zur Ermittlung der kritischen Losungstemperatur bequem[57a]

4 Zum Abkuhlen von Mikroproben ist Chlorathyl sehr bequem Man benutzt die fur chirurgische Zwecke im Handel erhaltlichen „Chlorathylstandflaschen", kleine Spritzflaschen, die mit einem leicht zu betatigenden Ventil verschlossen sind Man richtet den Strahl auf die abzukuhlende Probe und erreicht bequem Temperaturen bis zu —20° C Vgl auch Fußnote 90 S 51

5 Soll der Inhalt eines Spitzrohrchens unter dem Mikroskop beobachtet werden, so bettet man den unteren Teil (in dem sich der Niederschlag befindet) in Wasser ein, um klarere Bilder zu erhalten Hiezu kann man das Rohrchen mittels etwas Wachs

[56a] Vgl Praktikum S 145

[57] Uber Vorrichtungen zum Erhitzen mikrochem Proben vgl etwa noch Donau, M 33 (1912) 169, Pregl, O M, 1 Aufl 131 (1917)

[57a] Vgl H Meyer O A 169, Fr **54** (1915) 495

auf einen Objektträger kleben, mit einem Tropfen Wasser benetzen und ein großes Deckglas (oder ein Stückchen eines dünnen Objektträgers) darüberlegen, wie Abb. 12 zeigt. Bequemer ist eine kleine Cuvette, die man leicht herstellen kann, indem man auf einen gewöhnlichen Objektträger von 76 mm Länge Korkstückchen und Glasscheibchen mittels Canadabalsams (oder Marineleim, Siegellack usw.) aufgekittet[58]. Übrigens sind kleine Cuvetten auch im Handel erhältlich.

Natürlich können diese Vorrichtungen nur für schwache Vergrößerungen benutzt werden. Soll der Niederschlag bei starker Vergrößerung betrachtet werden, so nimmt man mittels eines Capillarröhrchens eine Probe aus dem Spitzröhrchen heraus, überträgt sie auf den Objektträger und legt ein Deckgläschen auf.

6. Über Schalen und Tiegel ist im allgemeinen nicht viel zu sagen, jedenfalls ist ein entsprechender Vorrat an derartigen Gefäßen aus durchsichtigem und dunklem Glase (evtl. aus Quarz-

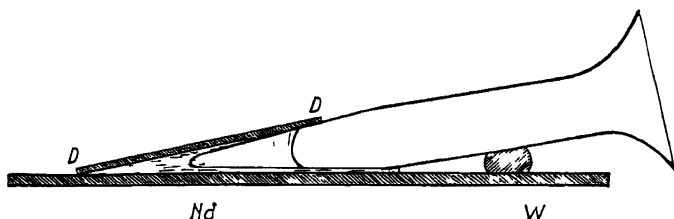



Abb. 12. Beobachtung eines im Spitzröhrchen befindlichen Niederschlags unterm Mikroskop.

glas) und Porzellan[58a] unbedingt notwendig. Ihr Fassungsraum betrage $^1/_2$ bzw. 1, 3, 5 und 10 cm³. Zum Bedecken dienen (außer den Tiegeldeckeln) Uhrgläser von 20 mm Durchmesser. Auch von diesen sollen einige aus Quarzglas verfertigt sein. Sehr wünschenswert ist für viele Zwecke ein halbkugelförmiger Platinlöffel mit Stiel von etwa einem cm³ Fassungsraum.

7. Außer der gewöhnlichen Spritzflasche soll man kleine Spritzfläschchen besitzen, die aus Proberöhren oder Kölbchen von 25—50 cm³ Inhalt verfertigt werden, sie leisten namentlich beim Auswaschen der („quantitativen") Niederschläge gute Dienste, da man doch nur wenig Flüssigkeit braucht, sie schnell erhitzen kann und da nötigenfalls für jede Art von Waschflüssigkeit eine besondere Spritzflasche bereit bleibt.

Über „Mikrobecher" folgen § 25 nähere Angaben.

8. Objektträger und Deckgläschen. Von den zwei gangbaren Größen von Objektträgern (S. 11) ist für mikrochemische

[58] Abbildung Methoden S. 73.
[58a] Vgl. Tafner, Z. w. Mikrosk. **28** (1911) 286, C. 1912, I, 1052.

Zwecke das englische Format vorzuziehen, da man auf einem und demselben Objektträger eine größere Reihe von Reaktionen ausführen kann. Beim Erhitzen soll man, wenn möglich, die ganze Breite des Objektträgers mit dem (Mikro-) Flämmchen bestreichen, da das Springen dann nicht so leicht eintritt. Bei kriechenden Flüssigkeiten führt man den Objektträger so, daß der Tropfen vom Flämmchen umkreist wird. Beim Umkrystallisieren auf dem Objektträger ist rasches Arbeiten angebracht, damit nicht zu viel Lösungsmittel verdampfe, unter Umständen kann es gut sein, den Tropfen mit dem Deckglas zu bedecken, z. B. bei der Teichmannschen Probe.

Eine Anzahl Objektträger teilt man mittels des Schneidediamanten der Länge nach in drei Teile („schmale Objektträger"), sie empfehlen sich für Erhitzungsversuche, man kann z. B. nach Scholler[58b] Veraschungen (v. Schnitten usw.) durchführen, wenn man derlei Objektträger im Sauerstoffstrom in einer kurzen Verbrennungsröhre erhitzt. Einige Objektträger werden gefirnißt, indem man sie mit einer dünnen Schichte Canadabalsam-Xylolmischung überzieht und im Trockenkasten bei 60—70° so lange liegen läßt, bis das Harz bei gewöhnlicher Temperatur starr ist. Diese Objektträger dienen zum Arbeiten mit fluorwasserstoffhaltigen Lösungen. Auch ein paar gefirnißte Deckgläschen soll man vorrätig haben. Angenehmer als diese gefirnißten Gläser sind klare Celluloidplatten. Sehr erwünscht sind ferner einige Objektträger mit Hohlschliff und einige Objektträger mit aufgekitteten Glasringen. Solche Objektträger leisten namentlich bei Projektionsversuchen gute Dienste. Die Beschaffung eines (evtl. kleinen, z. B. 10×25 mm großen) Objektträgers aus Quarzglas ist sehr wünschenswert, ein Deckgläschen aus demselben Material ist kaum zu entbehren, im äußersten Fall wird man damit allein auskommen[59]). Für gewisse Mikrodestillationsversuche benötigt man weiters Glasringe, wie sie erhalten werden, indem man von einem 15 mm weiten Glasrohr Stücke von etwa 10 mm Länge abschneidet und an den Enden eben schleift. Vgl. die „Gaskammer" S. 41.

In die Notwendigkeit, Mikropräparate während des Erhitzens beobachten zu müssen, wird man verhältnismäßig selten versetzt sein. In diesem Fall können besondere Vorrichtungen benutzt werden, die das Mikroskop zum „Erhitzungsmikroskop" machen. Die Heizung kann mittels eines Gasflämmchens oder mittels einer Heizspule erfolgen. Vgl. etwa Praktikum S. 148, 149, Methoden S. 148, Stahler-Tiede-Richter II, 2, S. 749.

§ 11. Einige weitere Ausrüstungsgegenstände.

1. Eine kleine Laboratoriumszentrifuge für Handbetrieb gehört zu den unbedingt notwendigen Behelfen, eine einfache Form

---

[58b] B. **55** (1922) 2191. — Über Aschenskelette vgl. Molisch, Mikrochemie d. Pfl. S. 9.

[59] Neuestens dient „Pyrexglas" zur Herstellung von Objektträgern, die erhitzt werden sollen, ich habe darüber noch keine Erfahrungen.

zeigt Abb. 13. Zur Aufnahme der z. B. für Harnuntersuchungen bestimmten größeren Sedimentierröhrchen dienen metallische Hülsen, die gelenkartig an einem Querarm hängen.

Die oben erwähnten Spitz- und kleinenProberöhrchen können, in Papier eingedreht, in die großen Sedimentierröhrchen eingelegt werden. Weit bequemer ist es, für die kleinen Röhrchen einen besonderen Aufsatz anfertigen zu lassen, wie die Abbildung zeigt. Zur Verhütung von Unfällen stülpt man einen Mantel aus Stahlblech über das Gerät, viele Firmen liefern übrigens die Zentrifugen mit solchen Mänteln.

Für Arbeiten, die ein längeres Zentrifugieren erfordern, sind „elektrische" Zentrifugen sehr wünschenswert. Sie werden in der Regel etwas

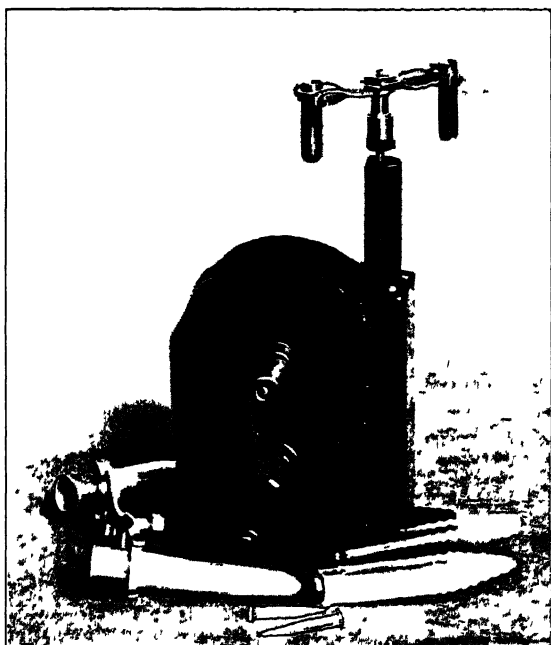



Abb. 13. Zentrifuge.

größer gebaut als die mit Handbetrieb und können z. B. vier oder acht Röhrchen, von denen jedes 20 cm³ faßt, aufnehmen.

Um die Zentrifuge zu schonen, ist es wichtig, daß stets für eine gleichmäßige Belastung der Arme gesorgt werde. Man bringt also z. B. ebensoviel Wasser in die leeren Zentrifugenröhrchen als Lösung in den zu zentrifugierenden enthalten ist.

Bei Angaben über die Zentrifuge versäume man nie, außer der Tourenzahl auch den wirksamen Halbmesser zu berücksichtigen, da Angaben über jene allein wertlos sind.

2. An weiteren Geräten braucht man notwendig einige Pinzetten, davon eine mit Platinspitzen („Platinpinzette"). Letztere,

sowie die kleinen Pinzetten sollen glatte, zahnlose Enden haben, bei den größeren Pinzetten ist dagegen die Zahnung zweckmaßig Nickel ist als Material dem Stahl vorzuziehen Sehr erwunscht sind ferner 1 oder 2 Schuberpinzetten, wie sie bekanntlich von den Chirurgen zum Abklemmen der Blutgefaße benutzt werden

3 Weiters benotigt man ein paar in Glasrohren eingeschmolzene Platindrahte, von denen man einen spitz zufeilt („Platinnadel"), einen platt schlagt („Mikrospatel") Von den Platindrahtosen ist unten beim Absatz „Dosierung der Reagenzien" die Rede, ebenso vom „Ruhrhakchen" Als „Praparier nadel" benutzt man eine feine Nahnadel, die in einen Platindrahthalter, Federstiel oder dergleichen eingeklemmt, bzw mittels Siegellacks eingekittet ist

§ 12. Die Reagenzien, ihre Aufbewahrung, Reinigung und Dosierung.

a) Feste Reagenzien

werden zumal fur die Behrensschen Mikroreaktionen gebraucht, es ist sehr wunschenswert, einen Behrensschen Reagenzienkasten (Abb 14) zu besitzen, in dem etwa 150 Pulverrohrchen von 1 cm^3 Fassungsraum mit (eingeschliffenem) Stopsel untergebracht sind Die Mehrzahl der Rohrchen ist aus Glas verfertigt, fur ein paar besonders heikle Reagenzien, z B kaliumfreies Platinchlorid oder natriumfreies Uranylammonacetat, sind Quarzglasgefaße sehr wunschenswert, ebenso braucht man fur Fluorammonium und Ammonsilicofluorid Rohrchen aus Hartgummi[60]

In der Lade des Kastchens konnen Geratschaften aufbewahrt werden, wie Schalchen, Uhrglaser, Glasring, Platinloffel, Spatel, Pinzetten, Platinnadel, Objekttrager, Deckglaschen, Spitzrohrchen, Osen, ausgezogene Rohrchen, Filtriercapillaren, Mikrofilter usw

Die Reagenzien werden im gepulverten Zustand in die Rohrchen eingefullt Die Dosierung bereitet im allgemeinen keine Schwierigkeiten, da man sich bald angewohnt, die Großenordnung (Dezimalstelle) der auf der Platinnadel oder Mikrospatel hangenbleibenden Menge zu schatzen Oft ist es zweckmaßig, das Hautchen an eine leere Stelle des Objekttragers zu bringen und die erforderliche Menge nach und nach dem fraglichen Tropfen zuzusetzen

b) Flussige Reagenzien.

1 Flussige Reagenzien sind bekanntlich leichter dem Verderben, d h der Verunreinigung durch Bestandteile des Gefaß-

---

[60] Behrens hat sich in dem Kastchen eine Art Reiselaboratorium gedacht und z B auch Flussigkeiten wie Salzsaure, Ammoniak usw in das Inventar aufgenommen Das mag fur manche Zwecke angebracht sein, es ist aber fur gewohnlich unbequem, weil man viel mehr Muhe hat, das Kastchen sauber zu erhalten, und es ist nicht notwendig, weil man uber diese Flussigkeiten auf jedem Arbeitsplatz im chemischen Laboratorium verfugt — Die oben angegebene Zahl von 150 (Glaschen) ist so hoch gegriffen, daß man außer den gewohnlichen Reagenzien eine ganze Reihe spezieller Wunsche berucksichtigen kann.

materials und der Laboratoriumsluft ausgesetzt Ich benutze Reagenzienflaschen von 100 g Inhalt, die mit doppeltem Verschluß, Stopsel und Kappe, versehen sind Fur besondere Zwecke sind einige Quarzglasflaschen sehr wunschenswert, und zwar ist farbloses, durchsichtiges Material dem truben Quarzgut vorzuziehen, da bei diesem die Verunreinigungen, die sich beim Schleifen in die freigemachten Hohlraume hineinbegeben, kaum herauszubringen sind[61] Quarzgefaße werden bekanntlich durch Wasser und Sauren so gut wie nicht, durch Ammoniak merklich, durch Laugen erheblich angegriffen Silbergefaße durften zur Aufbewahrung von Wasser nicht geeignet sein[62], dagegen ist gegen die Anwendung von Zinn, wie ich glaube, noch kein Einwand erhoben worden

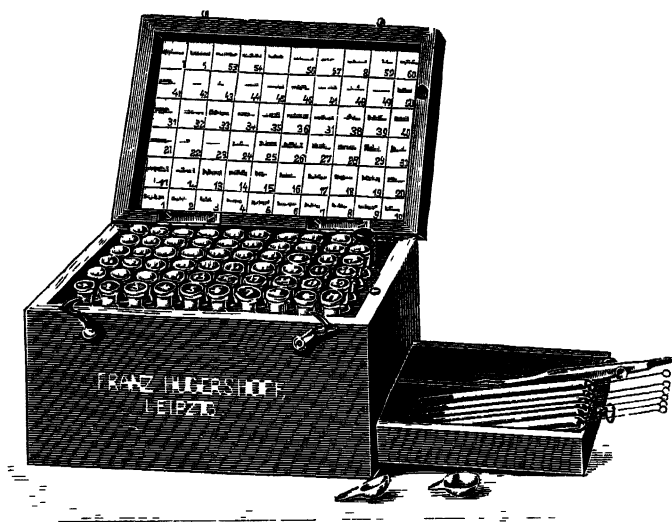



Abb 14 Behrensscher Reagenzienkasten

Auf die Verunreinigung, welche Flaschen mit eingeschliffenen Stopseln durch Abgabe von Glasstaub bewirken, ist bei kolloidchemischen Untersuchungen mehrfach hingewiesen worden[63], auch bei der Mikroanalyse kann der Glasstaub storen, z B in der Spitze des „ausgezogenen" Rohrchens (S 44) ein Sediment bilden und damit eine Fallung vortauschen Um sicher zu gehen, entnimmt man das Reagens stets dem Vorrat in der Flasche und nicht etwa dem am Stopsel hangenden Tropfen, auch ist naturlich

[61] Vgl W Lenz, Fr 52 (1913) 90

[62] Honigschmid und Birckenbach haben festgestellt, daß Silberkuhler silberhaltiges destilliertes Wasser liefern B 54 (1921) 1883

[63] Zsigmondy, Erkenntnis der Kolloide Jena 1905 — W Biltz, Z physik Chem 58, (1907) 288

unnötiges Reiben beim Öffnen und Schließen des Standglases zu vermeiden. Ebenso wird man bei voraussichtlicher Wiederholung einer und derselben Reaktion auf dem Objektträger ein für allemal einen größeren Tropfen Reagens deponieren und ihm die kleinen Tröpfchen für den jeweiligen Teilbedarf entnehmen.

2. Zu Übungs- und Vergleichszwecken benötigt man Lösungen aller häufiger vorkommenden Ionen von annähernd bekannter Konzentration. Ob man dabei einprozentige oder zehntelnormale Lösungen verwendet, scheint mir nicht wesentlich. Ich ziehe die ersteren Lösungen vor, weil man durch einfachste Kopfrechnung aus der Tropfengröße auf das Gewicht des angewandten Ions schließen kann und weil die Empfindlichkeit der Mikroreaktionen bisher immer in Mikrogrammen[64] angegeben worden ist.

3. Zur Reinigung der Reagenzien durch Destillation benutzt W. Lenz[65] einen Apparat, der aus einem Jenaer Kochkolben von $1^1/_2$ l Inhalt mit 15 cm langem Hals und daran anschließendem Quarzkühler aufgebaut wird. Man versetzt, sofern es sich um reines Wasser handelt, 1 l Wasser mit 10 g Kaliumbisulfat und 1 g Permanganat, läßt 12 Stunden stehen und destilliert hernach. Die ersten 100 cm³ dienen zum Ausspülen des schon vorher gut gereinigten Kühlers, die folgenden 300 cm³ werden (im Quarzgefäß) gesammelt. Das Kühlrohr ist 50 cm lang, mindestens 6 mm weit und von etwa $^3/_4$ mm Wandstärke. Der Winkel, unter dem es gebogen ist, beträgt 60—70°, der kürzere Schenkel ragt mit dem schräg abgeschliffenen Ende mindestens 1,5 cm unterhalb des Verschlußkorkes frei in den Kolben.[66] Der Kühlmantel ist 25 cm lang. Für die Destillation der Säuren nimmt man kleinere Kölbchen, am bequemsten sind wohl Fraktionierkölbchen aus Quarzglas.

In der Regel wird es genügen, eine Partie reinsten Wassers vorrätig zu halten und die übrigen flüchtigen Reagenzien unmittelbar vor dem Gebrauch zu reinigen. Dies geschieht in einfachster Weise dadurch, daß man ein (Quarz-) Glasstäbchen zuerst in reines Wasser eintaucht und den hängengebliebenen Tropfen durch Einbringen in das Salzsäure-, Ammoniak- usw. Standglas mit dem betreffenden Gase sättigt.

Hat man kein reines Wasser vorrätig, so kann der [kalte] Glasstab wohl auch zuerst in den Dampfraum eines Gefäßes eingebracht werden, das zur Hälfte mit heißem destilliertem Wasser gefüllt ist. Da sich der Glasstab dabei aber schnell erwärmt, ist das Verfahren weniger empfehlenswert, es wird auch nur wenig verbessert, wenn man anstatt des Glasstabes ein mit kaltem Wasser gefülltes, enges, langes Probeföhrchen nimmt. Der oben erwähnte gesättigte Tropfen wird hernach auf den Objektträger abgetippt.[67]

---

[64] 1 Mikrogramm = 0,001 Milligramm = 1 μg, oft wird auch die Abkürzung γ gebraucht. Vgl. Scheel. Die Naturwissenschaften, I, 921 (1913). Wie mir Herr Prof. Scheel kürzlich gütigst mitteilte, will man in der neuen Eichordnung zur Bezeichnung „μg" zurückkehren.

[65] L. c.

[66] Besser als Kork ist natürlich eine Schliffverbindung.

[67] Über ein Verfahren, bei dem leicht größere Mengen von Kondensat erhalten werden können, siehe Fr. **54** (1915) 489 oder Methoden S. 123. Vgl. auch Behrens-Kley, M. A. 187.

Die so gereinigten Reagenzien hinterlassen beim Verdampfen auf dem gewöhnlichen Objektträger infolge der Löslichkeit des Glases stets einen mikroskopisch sichtbaren Rückstand, am Quarzglasobjektträger ist er meist unmittelbar kaum, bei Dunkelfeldbeleuchtung dagegen sehr gut wahrzunehmen. Stellt man in dieser Hinsicht noch weitergehende Anforderungen, so sind außergewöhnliche Vorsichtsmaßregeln erforderlich[68].

Daß für besondere Fälle überhaupt besondere Vorkehrungsmaßnahmen notwendig sind, versteht sich. Für Halogenbestimmungen prüft Pregl[69] das Wasser, indem er 10 cm³ mit 5 Tropfen Salpetersäure und ebensoviel Silbernitratlösung versetzt und 10 Minuten lang im siedenden Wasserbad erwärmt. Die Probe darf keine Opaleszenz zeigen. Die Vorratsflasche des Standgefäßes wird nach demselben Autor zur Abhaltung von Verunreinigungen mit einer Natronkalkröhre verschlossen. Salpetersäure destilliert er aus einer tubulierten Retorte unter Zusatz von Silbernitrat, zur Vermeidung des Stoßens leitet Pregl einen mit Sodalösung gewaschenen Kohlensäurestrom aus dem Kippschen Apparat mittels einer Capillare in die siedende Säure.

4. Die Dosierung der flüssigen Reagenzien erfordert größte Aufmerksamkeit. Man soll jedesmal überlegen, wie die Mengen bei der Makroreaktion zu nehmen wären und danach verfahren. Da man oft mit Tröpfchen von einigen Kubikmillimetern arbeitet, bedeutet ein gewöhnlicher Tropfen, wie er von der Spritzflasche oder vom Flaschenhals abfällt, einen etwa zwanzigfachen Überschuß, d. h. eine Menge, die fast niemals notwendig ist und die in vielen Fällen den positiven Ausfall einer Reaktion verhindern kann!

Damit nun derartige Fehler (die gewöhnlichsten des Anfängers!) verhindert werden, wird die Menge des Reagens wie beim Arbeiten im größeren Maßstab entweder a) beiläufig abgemessen oder b) in ganz kleinen Mengen so lange hinzugefügt, bis ein bestimmter Erfolg erreicht ist.

a) Zum Abmessen der Reagenzien dienen entweder Capillarröhrchen oder Ösen.

α) Die Capillarpipetten können für genaueres Arbeiten aus Thermometerrohr hergestellt werden. Man wägt sie mit Wasser aus (Ausguß!) und teilt z. B. zehn Milligramme in zehn Teile. Das Röhrchen sei etwa 15 cm lang und habe einen kreisrunden Hohlraum von $^1/_3$ mm Durchmesser.

Auch einige Meßpipetten von z. B. 2 cm³ Fassungsraum, in $^1/_{100}$ oder $^1/_{50}$ cm³ geteilt, sind sehr wünschenswert.

Eine bequeme Pipettenform stellt Abb. 15 dar. Die Röhrchen fassen von der Mündung bis zur Marke M (Knöpfchen aus schwarzem Glas oder dergleichen) 0,02, 0,05, 0,1 und 0,2 cm³. Die Zahlen vermerkt man am weiten Teil[70].

Frei an der Lampe ausgezogene Capillarröhrchen genügen in den Fällen, wo man z. B. aus einem und demselben Röhrchen zuerst den Probetropfen austreten läßt, dann das verunreinigte

---

[68] Vgl. Siedentopf, Verh. d. D. Physik. Gesellsch. 12, Nr. 1 (1910).
[69] Pregl, O. M. 130.
[70] Vgl. A. Nagy, Die Pravatz-Spritze als Pipette. Mch. II (1924) 19.

Ende abbricht (und wegwirft) und schließlich das Reagens abmißt Man kann dann leicht beurteilen, ob das letztere etwa denselben Raum einnimmt wie der Probetropfen oder einen vielfachen usw

β) Die Osen werden aus Platindraht kreisrund zusammengebogen und mit einer Spur Gold so verlotet, daß das Ringlein geschlossen ist[71] Man benutzt etwa drei Osen, von denen die großte vier Milligramm Wasser faßt, die mittlere ein Milligramm und die kleine 0,2 Milligramm Fur die großeren Osen dient Draht von 0,4 mm Dicke[72], fur die kleine soll er halb so stark sein Die (inneren) Durchmesser der Osen betragen 3, 1,5 und 0,7 mm Der Fassungsraum wird durch Auswagen kontrolliert Naturlich schmilzt man die Osen an einen leichten Stiel an Dazu dient z B ein dunnwandiges Glasrohrchen, in das man ein Zettelchen einschiebt, auf dem der Fassungsraum der Ose aufgeschrieben ist

Die Reinigung der Osen geschieht in der Regel, indem man sie der Reihe nach in Salzsaure 1 1, fließendes Leitungswasser und destilliertes Wasser einsenkt, wo man sie evtl bis zum Gebrauch belaßt Naturlich ist gegebenenfalls die Salzsaure durch ein anderes Losungsmittel zu ersetzen Unmittelbar vor dem Gebrauch ist die Ose auszugluhen Reinigungssaure und destilliertes Wasser befinden sich in Pulverglasern, erstere kann sehr lange verwendet werden, letzteres ist naturlich ofter zu erneuern

Beim Gebrauch der Osen ist zu beachten, daß die Tropfen nur dann gleichmaßig ausfallen, wenn man sie in derselben Weise der Losung entnimmt Man gewohne sich z B an, die Ose in die Standflasche einzusenken und nicht allzuschnell herauszuziehen, hierauf wird die Ose z B am Objekttrager so oft abgetippt, bis sie leer ist, die nebeneinander befindlichen Tropfen werden zusammengestrichen Ahnlich, wenn man mittels des Spitzrohrchens arbeitet (S 30)

M

Abb 15 Pipettchen von z B 0,05 cm³ Inhalt

b) Um dem Probetropfen recht kleine Reagensmengen nach und nach zuzufugen, benutzt man das etwas abgeanderte Strengsche „Hakchen" (Abb 16), das aus einem Platindraht von 0,3 mm Durchmesser durch scharfes Umbiegen des einen Endes in einem spitzen Winkel leicht herzustellen ist Am anderen Ende wird ein Glasstabchen von 1½ mm Dicke angeschmolzen Taucht man das Ruhrhakchen in eine Losung und zieht es nicht zu schnell heraus,

[71] Man bringt ein winziges Kornchen reines Gold auf die Lotstelle und erhitzt im Bunsenbrenner

[72] Zum Messen der Dicke von Draht (und Blech) dienen „Mikrometer-Schraubenlehren", die man in den Werkzeughandlungen erhalt

so bleibt in der Spitze des Winkels ein kleines Tröpfchen, etwa 0,1 mm^3, hängen, das man dann in die zu untersuchende Lösung einführt; durch Quirlen zwischen Zeigefinger und Daumen bewirkt man eine innige Vermischung von Reagens und Probetropfen. Die am Haken hängenbleibende Flüssigkeitsmenge ist ziemlich konstant, man kann auf solche Weise sogar rohe Titrierversuche machen.

Abb. 16. Rührhäkchen.

Bei sehr raschem Herausziehen des Rührhäkchens aus dem Reagens bleibt ein größerer Tropfen hängen. Das Rührhäkchen dient auch zum Durcheinanderquirlen nicht mischbarer Flüssigkeiten.

Um an Platin zu sparen, kann man in vielen Fällen Glasfäden (evtl. mit einem Knöpfchen am Ende) benutzen, die man in größerer Menge gleich den Capillaren vorrätig hält und nach dem Gebrauch wegwirft. Eine Dosierung der Reagenzien ist aber mit ihnen nicht möglich.

c) Gasförmige Reagenzien.

1. Da für unsere Zwecke in der Regel nur ein sehr schwacher Gasstrom benötigt wird, kann man aus Ersparungsrücksichten anstatt des großen Kippschen Apparats andere einfache Vorrichtungen benutzen[73]. Das Einleiten in eine z. B. im Spitzröhrchen befindliche Probe geschieht mittels einer fein ausgezogenen (0,1 mm^3) Capillare.

Sehr oft kann man gasförmige Reagenzien zur Anwendung bringen, indem man den Objektträger mit dem Probetropfen nach abwärts auf die Mündung des Fläschchens legt, das die betreffende Lösung, z. B. konzentrierte Salzsäure, Bromwasser, Ammoniak, Schwefelammonium usw. enthält. Dabei ist natürlich darauf zu achten, daß nicht etwa Verunreinigungen aus dem Probetropfen ins Reagens gelangen. Man wird also hierfür z. B. eine besondere Flasche reservieren.

2. Die Gaskammer[74]. Auf einen Objektträger I (Abb. 17) bringt man einen oben und unten eben geschliffenen Glasring R von etwa 15 mm Weite und 5—15 mm Höhe, ein Objektträger II (oder ein Deckgläschen) schließt die Kammer ab. Die Reagenzien, die das gewünschte Gas entwickeln, kommen auf den Boden, der Tropfen, auf den es wirken soll, hängt am Deckel der Kammer.

Brunswik benutzt anstatt Ring und Boden ein abgeschliffenes Apothekergläschen von 5 mm Höhe und 14 mm Durchmesser. Vor dem Gebrauch sind die Ränder des Ringes leicht mit Vaselin einzufetten.

---

[73] Abb. im Praktikum S. 27.

[74] Molisch, Mikrochemie der Pflanze 65 (Jena 1921). — Brunswik, Wiener Akad. Berichte, math.-nat. Kl., I 130, S. 383 (1922).

Die Gaskammer dient auch als Mikroexsiccator für qualitative Zwecke. Als Trockenmittel verwendet man z. B. ein linsengroßes Stück Chlorcalcium. Ebenso kann sie selbstverständlich angewandt werden, wenn eine Probe lange Zeit feucht gehalten werden soll.

Eine andere einfache Gaskammer besteht aus einem Probe- (Spitz-) Röhrchen, das mittels eines Korks verschlossen wird. Den Probetropfen bringt man in eine Platin- (Glas-) Öse, die im Kork steckt. Um das Überspritzen von Flüssigkeitströpfchen zu verhindern, kann im Proberöhrchen ein Wattebausch, in der Gaskammer ein Scheibchen Filtrierpapier in halber Höhe angebracht werden[75].

An dieser Stelle sei der Mikro-Exsiccator von Schroeder van der Kolk[75a] erwähnt. Man bringt ein Tröpfchen konzentrierte Schwefel-

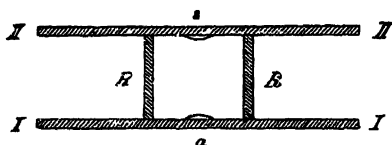



Abb. 17. Gaskammer.

säure in einen hohlgeschliffenen Objektträger und das auszutrocknende Objekt auf das Deckglas, mit welchem der Hohlschliff verschlossen wird. Die Wasserentziehung geht in einigen Augenblicken vor sich und man wird deshalb auf diese Weise z. B. nur selten brauchbare Kryställchen von hygroskopischen Substanzen gewinnen können. Auch kann die Gaskammer benutzt werden, um durch Veränderung des Lösungsmittels Krystallbildung zu begünstigen. Chamot[75b] erhält z. B. schöne Gipskrystalle, indem er den Probetropfen in eine Alkoholatmosphäre (Papierstreifchen mit Alkohol getränkt am Boden der Kammer) bringt.

Oft kann man (zumal bei quantitativen Versuchen) durch Aufblasen eines Luftstromes, der mit dem betreffenden Gas geschwängert ist, gute Erfolge erzielen[75c].

§ 13. Die Behandlung der Niederschläge.

Die Trennung von Niederschlag und Lösung kann in sehr verschiedener Weise erfolgen, namentlich gibt es eine große Zahl von Mikrofiltrationsmethoden. In der Regel wird eines der folgenden Verfahren zum Ziel führen.

a) Das Abschleppen

empfiehlt sich, wenn man Niederschlag und Lösung schnell am Objektträger trennen will. Es wird so bewerkstelligt[76], daß man mittels Platinnadel oder Glasfaden die Lösung vom Niederschlag abzieht, indem man den klaren Teil des Tropfens unter mäßiger

[75] Mayrhofer benutzt zum selben Zweck eine Art Doppelkammer Az. 7.
[75a] Z. wiss. Mikroskopie XI (1894) 419.
[75b] Chem. Microscopy 305.
[75c] A. Benedetti-Pichler, Fr. 64 (1924) 409.
[76] Behrens-Kley, M. A. S. 15.

Neigung des Objektträgers nach und nach zur Seite zieht, die abgezogenen Teile des Tropfens werden durch eine Art kreisförmiger Bewegung zu einem größeren Tropfen erweitert und dadurch die Flüssigkeit vom Niederschlag möglichst vollständig getrennt. Zugleich wird der Objektträger mehr und mehr steil gestellt. Ob ein Niederschlag für dieses Verfahren geeignet ist, sieht man in der Regel beim Einführen der Nadel in die Flüssigkeit: verteilt er sich hierbei sofort auf den auseinandergezogenen Tropfen, so ist das Abschleppen nicht angebracht, bleibt der Niederschlag aber ruhig an seinem Platze, so hat man Aussicht auf Erfolg. Er wird sich zumal einstellen bei schweren, käsigen Niederschlägen (Kalomel), bei solchen, die am Glase haften (metall. Quecksilber) oder die recht grobe Flocken bilden (Eisenoxydhydrat). Behrens empfiehlt zur Erleichterung des Abschleppens, die Lösung, welche den Niederschlag enthält, abzudampfen und dann mit dem Lösungsmittel auszuziehen.

b) Das Absetzen und Ausschleudern im Spitzröhrchen ist in der Regel das einfachste und sauberste Verfahren der Niederschlagsabscheidung. Bei sehr schweren Fällungen, z. B. durch Hitze und Schütteln (Rührhäkchen!) geballtem Chlorsilber, genügt kurzes Stehenlassen des Spitzröhrchens, um den Niederschlag zum Sedimentieren zu bringen. Meist erreicht man dasselbe Ziel durch kurzes Zentrifugieren, und es ist hierauf nur die klare Lösung mittels einer fein (Lumen 0,2 mm) ausgezogenen Pipette oder mittels eines capillaren Hebers abzuziehen.

Abb. 18. Trennung von Lösung und Niederschlag mittels des capillaren Hebers.

a) Im ersteren Fall senkt man die capillare Pipette bis unmittelbar über den Niederschlag in den Tropfen (vgl. Abb. 20) ein und neigt Spitzröhrchen und Pipette nach und nach vorsichtig bis etwa zur horizontalen Lage. Oft kann man sogar die Mündung des Spitzröhrchens nach abwärts senken, ohne Niederschlag in die Pipette zu bringen. Ist er von der Lösung möglichst vollständig befreit, so bläst man diese in ein zweites Spitzröhrchen, fügt Waschmittel zum Niederschlag, quirlt mit dem Rührhäkchen, zentrifugiert wieder usw.

b) Im zweiten Fall, d. h. bei Anwendung eines capillaren Heberchens nimmt man das Spitzröhrchen in die linke Hand und in die rechte eine ⊓-förmig gebogene Capillare von etwa 0,75 mm Lumen, deren rechter Ast sich in dem (leeren) Spitzröhrchen befindet, wo die Lösung gesammelt werden soll. Beim Eintauchen des Hebers beginnt

das Überströmen in das zweite Spitzröhrchen Nötigenfalls neigt man das Spitzröhrchen entsprechend Wenn man den linken (kürzeren) Ast des Hebers zu einer Spitze von etwa 0,2 mm Lumen ausgezogen hat, so bleibt er auch nach dem Herausnehmen aus der Lösung gefüllt und man kann ihn immer wieder verwenden, d h so lange, bis das Auswaschen vollendet ist Während das Spitzröhrchen (links) zentrifugiert wird, stellt man das Röhrchen rechts, in dem man das Waschwasser sammelt, mitsamt dem Heberchen z B in den Block Abb 8, vgl Abb 18

Die Versuchsanordnung wird auch zum Ausschütteln verwendet, s § 37

Soll der Niederschlag getrocknet werden, so ist die Vorrichtung Abb 9, S 31 anzuwenden

Bei sehr kleinen Flüssigkeitsmengen kann es zweckmäßig sein, das Gefäß, mit dem man arbeitet, nicht oft zu wechseln, dieser Gedanke liegt dem Arbeiten mit dem „ausgezogenen Röhrchen“ zugrunde, wovon jetzt die Rede sein soll

c) Niederschlagsbehandlung im ausgezogenen Röhrchen

Die notwendigen Röhrchen von 1—2 mm innerem Durchmesser werden für gewöhnlich aus gut gereinigtem Biegerohr ausgezogen und in Längen von 30—40 cm bis zum Gebrauch aufbewahrt Man verwendet sie im allgemeinen nur einmal, da die Reinigung zuviel Zeit kostet In besonderen Fällen können Quarzglascapillaren notwendig sein — Folgende Manipulationen kommen am häufigsten vor [77]

1 Soll eine Lösung aus einer Capillare I (Abb 19) in eine andere Capillare II übergefüllt werden, so ist dies durch eine einzige Kurbeldrehung zu erreichen, wenn man die beiden Röhrchen in der skizzierten Zusammenstellung in die Zentrifuge bringt

2 Soll die über einem Niederschlag befindliche Lösung im Röhrchen I (Abb 20) abgehoben werden, so bedient man sich einer improvisierten Pipette II, die sich bei entsprechendem Neigen des Systems in der Regel tadellos mit der klaren Lösung füllt Manchmal wird es allerdings vorkommen, daß Spuren des Niederschlags nach II gelangen, man kann sich helfen, indem man zum Beispiel II bei a am Zündflämmchen zuschmilzt hierauf wird die Lösung gegen das Ende a geschleudert, dann schließt man bei b und treibt den Niederschlag hier in die Spitze Öffnet man hierauf a durch Abnehmen der Kappe und schneidet endlich noch die Spitze b ab, so ist die Lösung blank Wir wollen weiter annehmen, daß sie noch mit einem Reagens zu versetzen sei Hierzu wird das Ende b in den auf dem Objektträger befindlichen Tropfen getaucht, während man a mit dem Finger verschlossen hält Durch entsprechendes Lüften läßt man die notwendige Menge eintreten Soll die Flüssigkeit nun noch gemischt werden, so schmilzt man wieder beiderseits zu und zentrifugiert einigemal in gewendeter Lage (Daß die Röhrchen nötigenfalls an den zuzuschmelzenden Stellen mittels eines Wassertröpfchens, das man noch zur Lösung

---

[77] Fr **54** (1915) 493

schleudert, gereinigt werden konnen, braucht wohl kaum erwahnt zu werden) Alle diese Manipulationen nehmen wenig Zeit in Anspruch

3 Wir wollen weiter voraussetzen, daß sich bei dem Vermengen der Losungen neuerdings ein Niederschlag gebildet habe Er wird mittels der Zentrifuge in die Spitze geschleudert und unter dem Mikroskop bei schwacher Vergroßerung untersucht Manchmal wird es zweckmaßig sein, die Losungen nicht rasch zu vermengen, sondern gegeneinander diffundieren zu lassen Man kann dann in den Capillaren gut erkennbare Mikrokrystalle gewinnen [78], deren Beobachtung in der Wanne (Kuvette) S 33 erfolgt — Naturlich konnen die Capillaren im zugeschmolzenen Zustand als Belegmaterial aufbewahrt werden

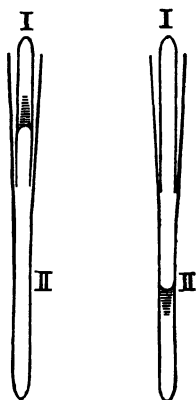
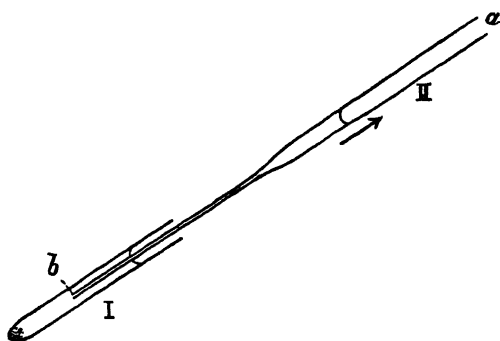



Abb 19 Umfullen Abb 20. Abziehen der klaren Losung

4 Daß man die Niederschlage auf Grund der angegebenen Verfahren auch waschen und auf ihr Verhalten zu Losungsmitteln prufen kann ist ohne weiteres einleuchtend

5 Soll eine Probe erhitzt werden, so verfahrt man mit dem (evtl zugeschmolzenen) Rohrchen nach S 32

6 Wenn ein Niederschlag unvollkommen sedimentiert weil Teilchen desselben hartnackig an der Oberflache verweilen, so hilft in der Regel das bekannte Mittel des Zusatzes von etwas Alkohol

d) Das Filtrieren

1 Ein sehr bequemes Filtrierverfahren, bei dem man auf dem Objekttrager arbeitet, ruhrt von Hemmes [79] her Man bringt (Abb 21) neben den zu filtrierenden Tropfen ein rechteckiges oder trapezformiges Stuckchen aus lockerem, dickem Filtrierpapier, von hochstens 8—10 mm Lange Auf den schmalen

---

[78] Vgl Riesenfeld, Anorgan-chem Praktikum, 2 Aufl, Leipzig 1910, S 175

[79] Hemmes, Mikrochemische Glasanalyse Recueil de Travaux chim des Pays-Bas (II) **16** (1898) 369 Sonderabdrucke vergriffen Vgl auch A Grutterink, Beitrage zur mikrochemischen Analyse einiger Alkaloide usw Diss Rotterdam 1910 W J Dibdin, C 1896, I, 507

Teil bringt man das schon eben geschliffene[80] Ende einer kleinen Pipette, an deren oberem Ende mittels eines in den Mund gefuhrten Schlauchs gesaugt wird Zu beachten ist, daß die Pipette nur mit leichtem Druck auf das Papier gepreßt werde und daß sich das untere Ende schon an das Papier anschmiege Bei sehr kleinen Mengen und engem Rohrchen ist das Saugen mit dem Munde uberflussig, es genugt die capillare Saugwirkung

Uber das Auswaschen der Niederschlage ist kaum mehr Naheres zu sagen, man wird in der Regel mit wenigen Tropfen das Auslangen finden Wird das Filtrat nicht gebraucht, so kann man oft auch nur durch wiederholtes Anlegen eines Papierstreifchens an den feuchten Niederschlag das Ziel erreichen Man bringt danach wieder einen Tropfen Wasser auf den Niederschlag usw

Ein sehr einfaches und ausgezeichnetes Verfahren besteht darin, daß man das Ende eines Capillarrohrchens mittels eines

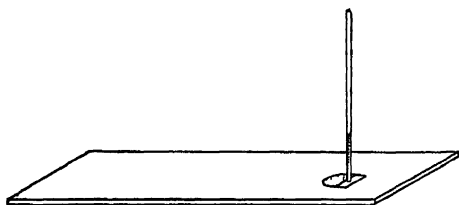



Abb 21 Filtrieren nach Hemmes

sauberen Watte- oder Asbestbauschchens verschließt, in die trube Losung einsenkt und notigenfalls mit dem Munde saugt, das klare Filtrat steigt im Rohrchen auf und kann daselbst weiter verarbeitet oder nach Entfernung des Bauschchens (Abschneiden des betreffenden Rohrendes) durch Ausblasen entleert werden

2 Von den zahlreichen sonstigen Filtriermethoden erwahnen wir die von Strzyzowski[81] Er benutzt kleine Glastrichter, die in funf Großen angefertigt werden

Die Trichterchen (Abb 22) sind bei A etwas verengt, oberhalb dieser Verengung werden sie unter Zuhilfenahme eines Drahtes mit gereinigtem Asbest (oder mit Watte) gefullt Die Hohe der Asbestlage betragt 1—3 mm, der Pfropfen darf nicht allzu stark in die Trichteroffnung eingepreßt werden Der Asbest

[80] Nach N Schoorl, Privatmitteilung, in vielen Fallen genugt ein eben abgebrochenes Ende, wie man es nach dem Ritzen mit dem Glasmesser erhalt — Eine Abanderung des Verfahrens ruhrt von Haßler her Dennstedt, B **44** (1911) 26

[81] Osterr Chem - Ztg 1913, 123 Bezugsquelle fur die Trichter F Hugershoff, Leipzig, Carolinenstraße

wird mit Salzsäure und Wasser gut ausgewaschen, wobei man sich ebensowohl des gleich zu erwähnenden Zentrifugierens, wie auch einer gewöhnlichen Saugvorrichtung bedienen kann. Hierauf bringt man das Trichterchen nach Abb. 23 in ein Probe- oder Spitzröhrchen, beschickt den Trichter mit der zu filtrierenden Flüssigkeit und zentrifugiert zuerst bei kleiner, dann bei nach und nach möglichst gesteigerter Geschwindigkeit. Es empfiehlt sich, zwischen Trichterchen und dem Rand des Proberöhrchens ein Papierscheibchen oder dergleichen zu bringen, damit jenes nicht durch einen starken örtlichen Druck gesprengt wird. Meist erhält man schon bei der ersten Filtration ein klares Filtrat, evtl. kann natürlich ein zweites Mal filtriert werden. Zum weiteren

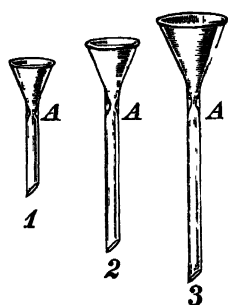



Abb. 22. Strzyzowskis Trichter.

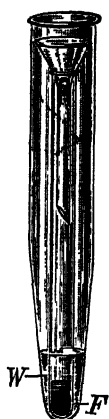



Abb. 23. Trichterchen nebst Auffanggefäß im großen Spitzröhrchen der Zentrifuge. W = Wasser, F = Filtrat.

Verarbeiten des Filtrats benutzt man haarfein ausgezogene Pipetten. Selbst Flüssigkeitsmengen von 5 mm^3 können filtriert werden und die vom Filter zurückgehaltene Menge beträgt in diesem Falle nur etwa 10% vom Aufgegossenen.

Die Trichterchen können leicht durch Zusammenfallenlassen eines „ausgezogenen Röhrchens" hergestellt werden. Als Heizquelle dient das Zündflämmchen des Bunsenbrenners. — Unter Umständen kann es zweckmäßig sein, das Trichterchen unten zuzuschmelzen. Man schneidet dann nach dem Auswaschen des Niederschlags den unteren Teil des Trichterchens ab und verfährt im übrigen wie beim „ausgezogenen Röhrchen" angegeben worden ist. Sehr kleine Tropfen bringt man mitsamt dem Rohrstück, in dem sie sich befinden, vor dem Zentrifugieren (Mündung natürlich nach unten), in das Strzyzowskische Filter.

Über Mikroultrafiltration s. A. Thiessens Arbeit[81a].

81a C. 1924, I, 73.

§ 14. Schmelzpunktsbestimmung[82].

1 Allgemeines Es sollen hier die Methoden besprochen werden, welche vorwiegend fur die Identifizierung organischer Stoffe ausgearbeitet worden sind Diese Methoden sind zwar nicht von idealer Genauigkeit, reichen aber fur die Zwecke des Chemikers aus[83] Die Substanz wird meistens in ein Capillarrohrchen gebracht, neben einer Thermometerkugel erhitzt und als Schmelzpunkt jene Temperatur notiert, wo die Substanz nach der Meniscusbildung vollkommen klar und durchsichtig erscheint Einige Substanzen verflussigen sich zunachst zu einer truben Schmelze, welche doppelbrechend ist und erst bei einer weiteren, hoheren Temperatur klar und isotrop wird

Man nennt den Schmelzpunkt konstant, wenn er sich bei weiterer Reinigung der Substanz, z B durch Umkrystallisieren, nicht mehr verandert, hierbei ist es oft vorteilhaft, das Losungsmittel zu wechseln Kleine Mengen von Verunreinigungen konnen den Schmelzpunkt oft bedeutend beeinflussen, in der Regel wird er hierbei erniedrigt, manchmal aber auch erhoht Letzteres ist z B der Fall, wenn die Verunreinigung mit der Substanz isomorph ist und selbst einen hoheren Schmelzpunkt besitzt Unter solchen Umstanden kann es zweckmaßig sein, zur Prufung auf Reinheit eine fragliche Substanz mit der betreffenden reinen Substanz zu vermengen und den „Mischschmelzpunkt" zu ermitteln

In vielen Fallen ist es wunschenswert anzugeben, wie rasch erhitzt worden ist, d h um wieviel Grade in der Minute So erhalt man bei manchen Chlorplatinaten wegen der beginnenden Zersetzung nur dann vergleichbare Resultate, wenn die Erhitzung rasch vorgenommen wird[84] In der Regel soll aber langsam erhitzt werden, sobald man in die Nahe des Schmelzpunktes kommt, so daß das Thermometer nur um einige Zehntelgrade in der Minute steigt (Wegscheider, l c)

Krystallwasser- (alkohol- usw) haltige Substanzen mussen im allgemeinen vor der Bestimmung entwassert werden Es kommt aber auch vor, daß sowohl die wasserhaltige wie die wasserfreie Substanz ihren besonderen charakteristischen Schmelzpunkt zeigen Ist ein Schmelzpunkt „unscharf", so deutet dies oft, aber nicht immer, auf das Vorliegen eines Substanzgemisches

2 Ausfuhrung Die Capillarrohrchen sollen aus resistentem Glas[85] hergestellt und sorgfaltig gereinigt, namentlich auch getrocknet werden Der innere Durchmesser betrage $^3/_4$—1 mm, die Wand sei dunn Zweckmaßig erhitzt man ein 5 mm weites Glasrohr unter fortwahrendem Drehen im rauschenden Bunsen-

---

[82] Wesentlich nach H Meyer, O A 117 Bequeme Tabellen f Siede- u Schmelzpunkte (steigend geordnet) Rosenthaler, 940

[83] Vgl R Wegscheider, Ch Z **29** (1905) 1224 — H Landolt, Z phys Ch **4** (1889) 349

[84] M Conrad und W Epstein, B **20** (1887) 162, Pechmann und Mills, B **37** (1904) 3835

[85] Uber Beeinflussung des Schmelzpunktes durch den Alkaligehalt des Glases vgl W Dieckmann, B **49**, 2203 (1916)

brenner und zieht dann außerhalb der Flamme rasch aus Ebenso stellt man sich massive Faden dar, welche eben in die Capillaren passen Die Rohrchen werden in Stucke von 3 cm Lange geschnitten und an einem Ende zugeschmolzen Das andere soll eine gerade Schnittflache zeigen, damit das Einfullen leicht vor sich gehe Außerdem sucht man einen Glasfaden aus, der in das Rohrchen paßt Als Badflussigkeiten werden empfohlen

Paraffinol
Schwefelsaure
Diphenylamin (Schmelzp 54^0, Siedep 302^0)
Schwefelsaure + Kaliumsulfat (7 3) { Schmelzp bei Zimmerwarme, Siedep uber 325^0
Schwefelsaure + Kaliumsulfat (6 4) { Schmelzp bei 60—100^0, Siedep uber 365^0
Chlorzink (Schmelzp 262^0 C)
Silbernitrat (Schmelzp 159^0 C)
Kaliumnatriumnitrat (54,5% KNO_3, Schmelzp 218^0 C)

Die Substanz wird in der Achatschale fein gerieben, mittels des offenen Capillarenendes eingeschaufelt, mittels des Glasfadens auf den Grund des Rohrchens geschoben und daselbst festgestampft, bis die Schicht eine Hohe von etwa 2 mm erreicht Mittels Gummilosung oder Speichel klebt man hierauf das Rohrchen so an das Ende des (kontrollierten) Thermometers, daß sich die Substanz in der Hohe der Quecksilberkugel befindet, welche moglichst kurz sein soll Das Rohrchen sei rechts oder links von der Skala

Hinter dem Schmelzpunktsapparat bringt man eine passende Lichtquelle an, damit der Moment der Meniscusbildung genau festgestellt werden kann Vor der Bestimmung soll das Verhalten der Substanz beim Erhitzen auf der Platinspatel gepruft werden, damit man eine beilaufige Vorstellung von der Hohe des Schmelzpunktes erhalt und bei explosiven Substanzen entsprechende Vorsicht beobachten, bzw besondere Apparate benutzen kann[86]

Der so erhaltene Schmelzpunkt ist der unkorrigierte Er ist darum nicht richtig, weil die Quecksilberthermometer bekanntlich unter der Voraussetzung verfertigt werden daß der ganze Quecksilberfaden die Temperatur der „Kugel" besitze was hier naturlich nicht der Fall sein kann Ist die Temperatur des herausragenden Fadens kleiner, z B t_0 so ergibt sich die „korrigierte Temperatur nach der Formel

$$\text{korr Temp} = 0{,}000156\, a\,(t - t_0) + t$$

Dabei bedeutet t die abgelesene Schmelztemperatur, t_0 die Temperatur des herausragenden Fadens, a die in Graden ausgedruckte Lange dieses Fadens (0,000156 ist die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers im Glase)

Um t_0 annahernd zu bestimmen, benutzt man ein zweites Thermometer dessen Kugel an die Skala des ersten so angelegt wird, daß die erstere sich etwa in der Mitte des herausragenden Quecksilberfadens, befindet

[86] Uber verschiedene andere Methoden der Schmelzpunktsbestimmung, z B bei hohen Temperaturen und unter dem Mikroskop, vgl Stahler-Tiede-Richter II, 2, S 752

Ubrigens gibt es auch Tabellen, die die Temperaturkorrektion unmittelbar abzulesen gestatten [87]

3 Bei kostbaren Substanzen kann es sich empfehlen, das Umkrystallisieren im Schmelzpunktsrohrchen vorzunehmen Das Verfahren ist das folgende [88]

Zuerst kann die Substanz im Rohrchen getrocknet werden Zu diesem Zweck schiebt man in das die Substanz enthaltende Rohrchen eine Luftzufuhrungscapillare a (Abb 24) von $^1/_3$—$^1/_2$ mm Außendurchmesser, die zweckmaßig bei b in einen recht stumpfen Winkel gebogen ist, so daß sie, als Feder wirkend, beim Einschieben in das Schmelzpunktsrohrchen dieses ohne zu brechen festhalt Im oberen, nicht verengten Teil ist das Rohr etwa 6 mm stark, auch ist es im Sinne der Abbildung gebogen und bei c mittels einer Retortenzange festgeklemmt, die zum Beispiel auf demselben Stativ sitzt, das auch das Schwefelsaurebad und das Thermometer tragt Das Ende d ist mittels eines Gummischlauchs mit einer Schwefelsaurewaschflasche und einem Luftgasometer oder Geblase verbunden Bei e befindet sich ein Asbeststopfen (Luftfilter) [89]

Nach Zusammenstellung des Apparates leitet man den getrockneten Luftstrom uber den Krystallbrei bzw das Pulver, wahrend die Temperatur des Bades bis 100° steigt, trocknet dann noch 5 Minuten lang bei dieser Temperatur, stellt hierauf den Luftstrom ab und steigert langsam unter Ruhren des Bades bis zum Schmelzpunkt

Zum Umkrystallisieren bringt man durch Ansaugen oder mittels einer feinen Capillare die erforderliche Menge des Losungsmittels in die Schmelzpunktsrohre und schleudert es in das geschlossene Ende Das Umkrystallisieren geschieht im zugeschmolzenen Rohrchen, man schließt also das offene Ende und bringt das Rohrchen in eine leere Proberohre, die als Schutzrohr und Luftbad zu dienen hat Bestreicht man sie mittels einer Bunsenflamme, so wird es in der Regel gelingen, eine klare Losung zu erzielen Wenn sich Losungsmittel im oberen Teile kondensiert, schleudert man es rasch durch eine einfache Handbewegung zur Losung, welche beim Abkuhlen, d h beim Herausnehmen des Rohrchens aus der Eprouvette krystallisiert Geschieht dies nicht, so konnen zwei Ursachen vorliegen Entweder ist die Losung unterkuhlt man kuhlt sie weiter ab, indem man etwas Watte umwickelt und Ather auftraufelt Oder man hat zuviel Losungsmittel genommen Dann muß die Losung etwas konzentriert werden, was so geschieht, wie oben das Trocknen beschrieben wurde Um eine hubsche Krystallisation zu erhalten, ist es dann zweckmaßig, nochmals das Rohrchen zu schließen und wie fruher umzukrystallisieren

Abb 24 Trocknen der Substanz im Schmelzpunktsrohrchen

Um den Krystallbrei hierauf von der Mutterlauge zu trennen, druckt man ihn zunachst mittels eines Glasstabchens etwas zusammen, zentrifugiert

[87] H Meyer, O A 149 ff

[88] A Fuchs, M **43** (1922) 129

[89] Das Schmelzpunktsrohrchen ist in der Abbildung verkurzt gezeichnet.

dann, entfernt die Mutterlauge mittels einer feinen Capillare (die naturlich durch Ausblasen z B auf einen Objekttrager entleert werden kann, woselbst noch Mikroreaktionen moglich sind) und wiederholt das Drucken, Zentrifugieren und Absaugen einige Male Dann wird wieder getrocknet und der Schmelzpunkt bestimmt Um weniger Zeit zu verlieren, hat man das Schwefelsaurebad nicht vollig abkuhlen gelassen Das angegebene Verfahren wird so oft wiederholt, bis der Schmelzpunkt konstant ist Zu weiterer Kontrolle wird evtl die Mischprobe ausgefuhrt man setzt dem gewonnenen Produkt etwas reines Praparat zu, mischt z B durch vorsichtiges Zusammenschmelzen und bestimmt den Schmelzpunkt neuerdings, er darf sich nicht verandert haben

Beim Umkrystallisieren im Schmelzpunktsrohrchen muß die Losung mitunter filtriert werden, z B wenn sie mittels Tierkohle entfarbt werden soll Dies ist unter Anwendung eines Asbestfilters leicht moglich Man verjungt zu diesem Zwecke, nachdem genugend Losungsmittel zugegeben ist, das Rohrchen oberhalb der Losung und gibt ober die Verjungungsstelle einen kleinen Pfropfen ausgegluhter Asbestwolle, der an das Rohrchen angeschmolzen wird Die heiße Losung wird nun entweder durch Zentrifugieren in einem heißen Flussigkeitsbad filtriert oder durch Erhitzen uber einem Mikrobrenner Dazu legt man das Rohrchen mit dem Teil a nach oben in eine Eprouvette (Abb 25, II) und erhitzt den Teil mit der Losung in horizontaler Lage Die Losung kommt dadurch zum Sieden und die Dampfe drucken sie durch das Filter Um zu verhindern, daß sie wieder in den Teil a zurucksteigt fuhrt man mit der noch heißen Proberohre in freier Hand eine rasche Schleuderbewegung aus (vgl den Pfeil in II) wodurch die Losung definitiv in den Teil b des Rohrchens gebracht wird Diese zweite Arbeitsweise hat den Vorzug daß sie viel schneller zum Ziele fuhrt als das Zentrifugieren sie empfiehlt sich besonders bei schwerloslichen Substanzen Nach dem Filtrieren wird der Teil a uber dem Asbestpfropfen abgenommen — Es gibt Substanzen von denen man 2—3 mg bis zu zehnmal umkrystallisieren kann Uber eine sehr brauchbare Methode zur Mikrobestimmung von Schmelz- und Ubergangspunkten vergleiche Vorlander und Haberland[90]

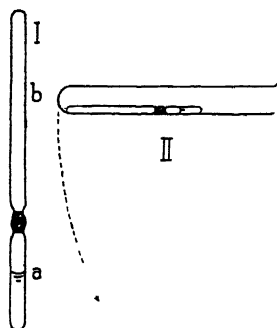



Abb 25 Umkrystallisieren im Schmelzpunktsrohrchen

§ 15. Siedepunktsbestimmung, Fraktionierung, Destillation.

1 Siedepunktsbestimmung[91]

Aus gut gereinigtem Biegerohr stellt man durch wiederholtes Ausziehen eine Anzahl Rohrchen I (Abb 26) her, die 7—10 cm lang sind und bei einem außeren Durchmesser von 0,6—1,2 mm eine Wandstarke von etwa 0,1 mm besitzen Die Rohrchen sind beiderseits offen und das eine Ende ist zu einer recht feinen (siehe unten), etwa 2 cm langen Spitze verengt Taucht man

---

[90] D Vorlander, Chem Krystallographie der Flussigkeiten (Leipzig 1924) S 59, B 58 (1925) 1802, 2652, daselbst auch Beschreibung eines Kuhl-Polarisations-Mikroskops

[91] M 38 (1917) 219

diese in einen Tropfen der zu untersuchenden Flussigkeit, so steigt er langsam auf, und zwar soll die erforderliche Substanzmenge von z B einem Kubikmillimeter mindestens den verjungten (kegelformigen) Teil anfullen Hierauf wird das Ende der capillaren Spitze durch Ausziehen oder auch wohl durch bloße Beruhrung mit einem Flammchen zugeschmolzen (Der winzige Verlust, den man dabei durch Verspritzen erleidet, kommt nicht in Betracht) Durch diese Art des Zuschmelzens erreicht man, daß sich in der Spitze der Capillare ein Gasblaschen gebildet hat Das so beschickte „Siederohrchen" ist unter II abgebildet

Auf das eben erwahnte Blaschen ist zu achten, denn seine Gegenwart ist wesentlich fur das Gelingen des Versuchs Wesentlich ist aber auch, daß das Volumen des Blaschens verschwindend

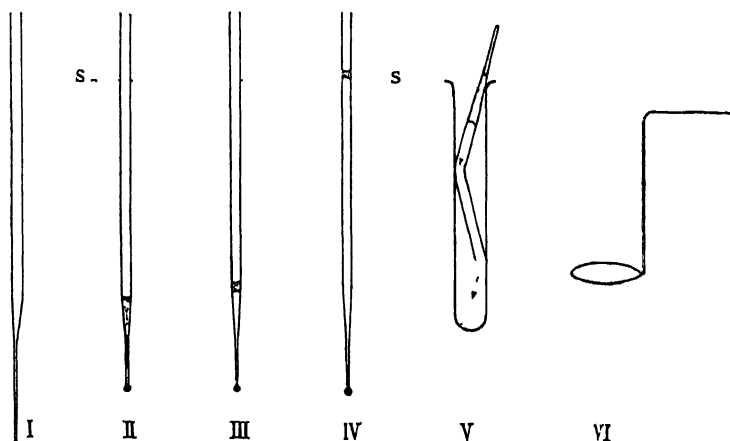



Abb 26 Zur Siedepunktsbestimmung im Capillarrohr

klein sei gegenuber dem Volumen der spater entstehenden Dampfblase Fur die schon angegebenen Dimensionen und fur eine Weite der capillaren Spitze von 0,05 bis 0,1 mm hat sich eine Lange des Blaschens von etwa einem Millimeter als entsprechend erwiesen Naturlich kann es auch kurzer und dafur dicker sein (Nach unten zu kann ich kaum eine Grenze angeben, wenigstens haben sich runde Blaschen von etwa 0,1 mm Durchmesser noch als vollig ausreichend gezeigt)

Ist das Blaschen zu groß ausgefallen, so kann man sich unter Umstanden wohl durch Zentrifugieren des Rohrchens helfen, indem man damit einen Teil der Gasmasse entfernt Gewohnlich wird sie aber dabei ganz verschwinden und es ist einfacher, wenn man ein neues Rohrchen beschickt Um moglichst wenig Substanz zu verlieren, wird das mißlungene Rohrchen abgeschnitten und stumpf umgebogen, hierauf bringt man es, vgl Abbildung V, in ein kleines Proberohrchen und schleudert den Tropfen mittels der Zentrifuge in dasselbe, nun kann er neuerdings mittels eines Rohrchens aufgesogen werden usw

Die angegebenen Größenverhältnisse gelten annähernd, man kann sie mittels eines Mikroskops mit schwacher Vergrößerung prüfen, wobei das Röhrchen passend auf eine auf Gas geätzte Halbmillimeterteilung[92] gelegt wird, man kann aber auch eine gute Lupe und einen feineren Millimetermaßstab benutzen Sobald man die erforderliche Übung besitzt, ist das Messen natürlich überflüssig

Das vorbereitete Siederöhrchen wird nach Art eines Schmelzpunktröhrchens, also z B mittels Speichels an ein Thermometer geklebt und in das Bad eingesenkt, in dem die Heizflüssigkeit mindestens 4 – 5 cm hoch steht Als Rührer dient ein Glasröhrchen von der bekannten Form (Skizze VI) Zuerst kann rasch erhitzt werden, sobald sich aber das Bläschen stark vergrößert (vgl Skizze III) und der Tropfen unruhig zu werden beginnt, erhitzt man langsam und rührt fleißig Der Tropfen hebt sich, endlich steigt er bis zum Spiegel SS der Badflüssigkeit und damit ist der Siedepunkt erreicht Oft kann man hernach durch Abkühlenlassen den Tropfen zum Fallen, durch neuerliches Erhitzen wieder zum Steigen bringen und so an einem und demselben Röhrchen eine Reihe von Ablesungen vornehmen Mitunter wird es allerdings vorkommen, daß bei diesen letzteren Versuchen ein neuer Tropfen, in größerer Höhe kondensierend, eine Luftblase einschließt Dann ist die Beobachtung natürlich abzubrechen Bei leicht beweglichen Flüssigkeiten, z B Äthyläther, ist mir der Tropfen mitunter nicht als zusammenhängende Säule aufgestiegen, dann wurde aber beim Siedepunkt ein richtiges Aufperlen beobachtet[93]

2. Fraktionieren.

Das „Fraktionierröhrchen“[94], in dem wir die Mikro-Destillation vornehmen, besteht, wie Abb 27, I zeigt, aus einem Glasröhrchen, das 50—60 mm lang ist und einen äußeren Durchmesser von 5—8 mm besitzt Die Wandstärke des Röhrchens soll nicht geringer sein als 0,8 mm Das Röhrchen ist an einem Ende zugeschmolzen und zu einem kurzen Stiele ausgezogen Am Stiele kann man (durch Umwickeln) einen Draht befestigen, der zum Halten des Röhrchens beim Erhitzen dient Bequemer als

[92] Derlei Glasmaßstäbe sind von der Größe eines Objektträgers und können von den optischen Firmen bezogen werden

[93] Eine Schmelzpunktsbestimmung kann mit der Siedepunktsbestimmung vereinigt werden, doch ist es in diesem Falle notwendig, die geschmolzene Substanz in das Siederöhrchen einzufüllen (und nicht etwa das Pulver, das zu große Luftblasen bilden würde) Damit das Zuschmelzen der capillaren Spitze in diesem Fall leicht gelingt ist das Rohrende während der gedachten Manipulation bis über den Schmelzpunkt zu erwärmen, am einfachsten wohl, indem man es mittels eines heißen Blechs unterstützt — Wie Chr J Hansen angibt, ist das Verfahren auch für verminderten Druck anwendbar Houben, Methoden der organischen Chem I, 769.

[94] Die Methode rührt vom Verf her, die Beschreibung erfolgte durch Lanyar und Zechner, M **43** (1922) 405

Draht ist ein enges Messingrohrchen Das Glasrohr besitzt in der Mitte eine Verengung und kann leicht durch Ausziehen eines gewohnlichen Weichglasrohrchens hergestellt werden [Fur niedrig siedende Substanzen wird ein Rohrchen (Abb 27, II) mit zwei Verengungen verwendet und um den zwischen den Verengungen gelegenen Teil des Rohrchens ein befeuchtetes Leinwandlappchen gelegt] Am Boden dieser Fraktionierrohrchen befindet sich etwas Asbestwolle, die vorher durch Kochen mit konzentrierter Salzsaure gereinigt, mit destilliertem Wasser gewaschen und schließlich gut ausgegluht wurde Nach Gebrauch kann man das Rohrchen durch schwaches Ausgluhen von allen fluchtigen Substanzen befreien Wird die Asbestwolle wahrend des Ausgluhens nicht ganz weiß, so blast man einen Luftstrom durch eine Capillare in das Rohrchen

Zum Aufsaugen und zur Bestimmung des Siedepunktes der einzelnen Fraktionen bedient man sich der Siedepunktscapillaren (Seite 52) Als Heizbad verwendet man ein mit Schwefelsaure oder Paraffinol gefulltes Becherglas In das Becherglas taucht das Thermometer ein, an dem mit einem Gummiringe ein großer Objekttrager befestigt ist An diesem haften durch Adhasion die Siede-

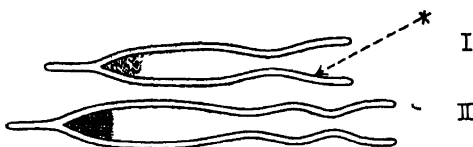



Abb 27 Fraktionierrohrchen

punktscapillaren mit den einzelnen Fraktionen, und man kann leicht bis 10 Rohrchen nebeneinander an dem Objekttrager anbringen Sie werden der Reihe nach geordnet, d h so, wie sie gefullt worden sind Durch diese Anordnung ist man in der Lage, die Siedepunkte samtlicher Fraktionen in einem Gange zu bestimmen Zur gleichmaßigen Warmeverteilung in der Badflussigkeit dient ein einfacher Ruhrer aus Glas (Abb 28)

Hat man die Siedepunkte hochsiedender Flussigkeiten zu bestimmen, so kondensieren sich leicht noch vor Erreichen des Siedepunktes Flussigkeitstropfchen in dem Teile der Siedepunktscapillare, der aus dem Bade herausragt Man verwendet dann zweckmaßig einen Rundkolben mit weitem Hals, der durch einen Kork mit einer Bohrung fur das Thermometer und einem seitlichen Einschnitt verschlossen wird Ferner wahlt man nicht zu enge Siedepunktscapillaren und senkt sie moglichst tief in das Heizbad ein

Die Arbeitsmethode ist folgende In das Fraktionierrohrchen werden 1—3 (= 0,05—0,2 g) Tropfen des Flussigkeitsgemisches einfließen gelassen Um die Flussigkeit moglichst vollkommen in das mit Asbest beschickte Ende des Fraktionierrohrchens zu bekommen, wird das Rohrchen in die Zentrifuge gegeben und der Tropfen durch einige Umdrehungen in die asbestgefullte Spitze

geschleudert Um den oberen Teil des Fraktionierrohrchens von den letzten Resten des Flussigkeitsgemisches zu befreien — was besonders bei hoher siedenden Substanzen notwendig ist — wird das offene Ende des Rohrchens einige Male durch die Flamme gezogen und dann erkalten gelassen Zur Fraktionierung wird das Rohrchen langsam uber dem Mikrobrenner (Zundflammchen) erhitzt, mit dem unteren Ende etwa 5 cm uber der Flamme Dies hat sehr vorsichtig und unter standigem Drehen des Rohrchens zu erfolgen Man beobachtet, wie sich ein kleiner Siedering bildet, der die Verengung des Rohrchens passiert In diesem Moment

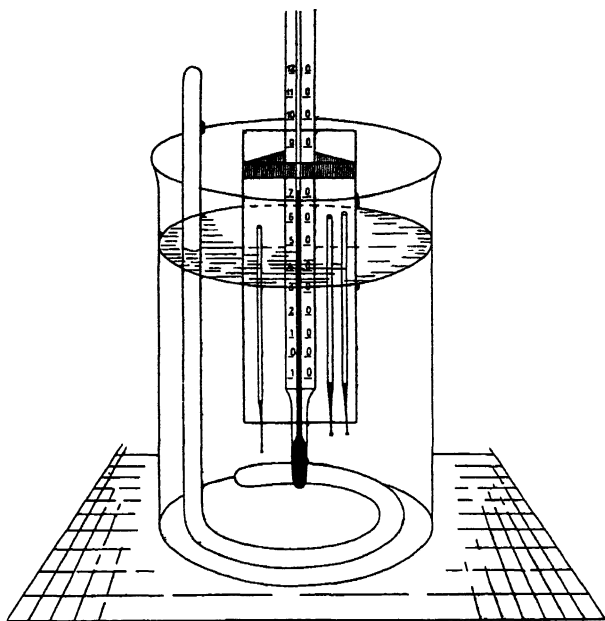



Abb 28 Zur Fraktionierung kleiner Flussigkeitsmengen

wird das Erhitzen abgebrochen und das Rohrchen fast horizontal gelegt Das Destillat sammelt sich in Form eines Tropfchens im ersten Teil des Fraktionierrohrchens an, an der in Abb 27, I mit * bezeichneten Stelle Nun saugt man das Tropfchen mit einer Siedepunktscapillare ab Der restliche Teil des Destillates wird wieder in das Rohrchen zuruckzentrifugiert und der Vorgang bis zur letzten Fraktionierung wiederholt Hierauf erfolgt die Bestimmung der Reihe der Siedepunkte im Apparat, Abb 28 Es ist auch moglich, Anfangs- und Endfraktionen einer neuerlichen Trennung zu unterwerfen, wie bei der gewohnlichen Methode der fraktionierten Destillation großerer Flussigkeitsmengen Will man zu diesem

Zwecke die Fraktionen aus den Siedepunktscapillaren wieder in das Fraktionierrohrchen zuruckbringen, so zentrifugiert man das Rohrchen mit den Capillaren, wodurch die Fraktionen wieder auf die Asbestschichte kommen

3. Destillation.

Ein einfacher Destillierapparat, den man sich selbst verfertigen kann, ist in Abb 29 abgebildet

Das Apparatchen wurde vorgeschlagen, um z B Athylalkohol mittels Chromsauremischung zu Essigsaure zu oxydieren Wenn die Mischung beim Erhitzen stoßt, benutzt man ein Dampfbad,

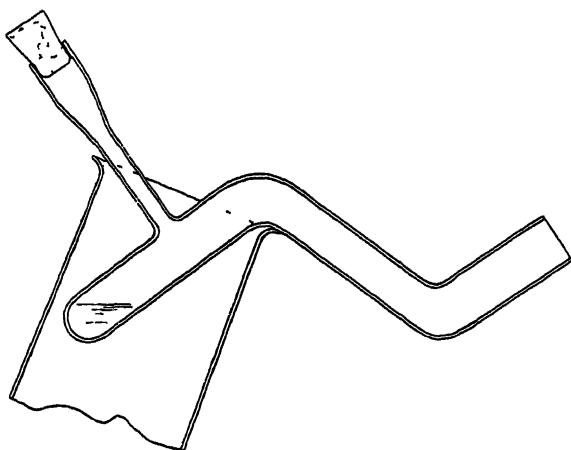



Abb 29 Mikroretorte

das aus einer Proberohre improvisiert wird, von welcher in der Zeichnung der untere Teil weggelassen wurde Vgl ubrigens auch den praparativen Teil § 38

§ 16. Sublimation[95].

1 Die einfachste Art, mikrochemisch brauchbare Sublimate zu erhalten, besteht darin, daß man die Substanz (z B Kalomel) auf dem schmalen Objekttrager mittels des Mikro- (Zund-) Flammchens erhitzt, sobald lebhafte Verdampfung einsetzt, bringt man einen in der zweiten Hand bereit gehaltenen Objekttrager so uber den ersten, daß sich das Sublimat auf dem zweiten Objekttrager ansammelt Je nach der verfugbaren Menge wird man entweder ein Sublimat oder mehrere auffangen

[95] Tunmann, Pflanzenmikrochemie, 23, Methoden 112 — Mayrhofer, Az 17 Vgl auch daselbst den Anhang S 264 ff

Verschiedene Vorschlage sind zu bestimmten Zwecken gemacht worden man kann die Sublimation in einer kleinen Kammer bewerkstelligen, die z B aus einem Asbestring besteht, der zwischen die beiden Objekttrager gelegt wird (Sublimation im „geschlossenen Raum“), man kann, wenn hohere Temperatur (Gluhhitze) erforderlich ist, an Stelle des unteren Objekttragers ein Glimmerscheibchen oder ein Nickelblech anwenden In der Regel wird eines dieser primitiven Verfahren ausreichen

Abb 30 Vakuumsublimation nach Eder-Werner-Klein

2 Oft kann man durch sehr langedauerndes Erhitzen schon weit unter der gewohnlichen Sublimationstemperatur gute Sublimate erhalten Fur solche Falle hat R Kempf[96] einen Apparat angegeben, der automatisch eine genaue Regulierung der Temperatur mittels einer elektrischen Heizvorrichtung ermoglicht Wichtig ist bei der Kempfschen Anordnung, daß die Dampfe nur einen recht kurzen Weg zuruckzulegen haben Sehr nutzlich ware ein einfaches quantitatives Verfahren

[96] Fr **62** (1923) 284

3 Mikrosublimation im luftverdünnten Raum nach Rob. Eder; Verbesserung des Verfahrens durch O Werner und Gustav Klein.

Der ursprunglich von R Eder angegebene Apparat[97] soll hier in der verbesserten Form (Abb 30) beschrieben werden Er besteht aus einem Gefaß M, das in einem Bad erhitzt werden kann, in das Gefaß M ist der Teil K eingeschliffen, der von Kuhlwasser durchstromt wird Das (runde) Deckglas, das man an den Boden von K mittels Glycerin anklebt, dient zur Aufnahme des Sublimats, die Erhitzung findet in dem darunter befindlichen flachen Schalchen statt, das auf einer Lage von Eisen- (Kupfer-) Spanen liegt M wird mittels der Wasserstrahlpumpe ausgepumpt

Zum Schluß wird das Deckglas herausgenommen Eder hat etwa 30 Alkaloide untersucht und zur Identifizierung der Sublimate drei Methoden angewandt, namlich

1 das vergleichende Studium unterm Mikroskop,
2 krystallographische Untersuchungen und
3 das mikrochemische Verhalten

Von den von R Eder studierten Stoffen haben (vgl das Praktikum) namentlich die Xanthinkorper vorzugliche Resultate ergeben Klein wendet das Verfahren zur Auffindung und Trennung organischer Sauren (Oxal-, Bernstein-, Apfel-, Wein- und Citronensaure) an

Besonders einfach ist die Mikrosublimation im evakuierten Spitzrohrchen oder im ausgezogenen Rohrchen auszufuhren Bei heiklen Substanzen ist im Block Abb 10, § 10 zu erhitzen

§ 17. Die Anwendung der Gespinstfasern

Viele charakteristische Verbindungen, wie Lackmus, Ferrocyankupfer, Berlinerblau, ferner die Veranderung, die der Curcumafarbstoff durch Borsaure erfahrt, endlich die Sulfide vieler Schwermetalle konnen in der mikrochemischen Analyse verwertet werden, wenn man sie auf Gespinstfasern fixiert Dadurch wird erreicht, daß sich das Praparat bequem aus einem Reagens ins andere bringen laßt, und weiters, daß die charakteristischen Farbungen infolge der Verteilung auf einen großeren Raum oft besser beurteilt werden konnen als bei unmittelbarer Betrachtung unter dem Mikroskop Mit vielen organischen Farbstoffen durften noch Anwendungen auszuarbeiten sein #

---

[97] R Eder, Uber die Mikrosublimation von Alkaloiden im luftverdunnten Raum, Diss Zurich 1912 und Vierteljahresschrift d Nat Ges Zurich 1912, LVII Bezugsquelle fur Eders Apparat A Wittmann, Zurich IV, Sonnegstr — O Werner, Mch I (1923) 33, G Klein, Z physiol Ch **143** (1925) 141, K Kurschner Mch III (1925) 1 An fruherer Literatur vgl etwa Behrens-Kley, M A 188, 189, 191, 195—197 O A 3, 103, 199, Behrens, Mikrochem Technik 12—17, F Rathgen, Chem-Ztg, 45 (1921) 1101, Schoeller, Z angew Ch **35** (1922) 506, Pregl O A 207 — Bezugsquelle f d Werner-Kleinschen Apparat Glasblaserei O Ewald, Wien IX, Wahringerstr 26 Vgl auch Praktikum 151

1 Lackmusseide[98] Um den Lackmusfarbstoff in eine fur die mikrochemische Analyse geeignete Form zu bringen, kocht man kauflichen Lackmus mit etwa dem doppelten Gewichte Wasser, filtriert, ubersattigt das Filtrat siedend mit Schwefelsaure, bringt gereinigte Seide[99] etwa 30 Minuten lang in das heiße Bad und wascht sie schließlich in fließendem Wasser, wo die rein rote Farbe bald einen Stich ins Violette erhalt Nach dem Trocknen wird das Praparat, die „rote Lackmusseide", im Dunklen aufbewahrt

Behufs Herstellung der „blauen Lackmusseide" ubergießt man die rote mit wenig Wasser, setzt vorsichtig stark verdunnte Lauge zu, spult rasch einmal mit destilliertem Wasser ab, preßt zwischen Papier und trocknet Da die so gewonnene blaue Seide ihren Farbstoff beim Auswassern nach und nach verliert, darf sie nur in solchen Fallen benutzt werden, wo sehr kleine Flussigkeitstropfchen zur Anwendung gelangen Fur weniger

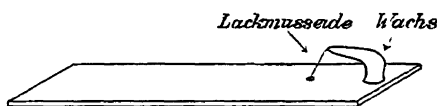



Abb 31 Versuch mit Lackmusseide

schwierige Falle dient eine blaue Seide, welche aus der roten durch Einlegen in Bleiessig und nachheriges Waschen gewonnen worden ist

Die Prufung auf die Reaktion einer Losung wird folgendermaßen durchgefuhrt Man befestigt einen gefarbten einzelnen Kokonfaden an einem Wachsstuckchen, schneidet ihn mit einer scharfen Schere so ab, daß ein etwa zentimeterlanger Teil frei bleibt, zieht diesen behufs Reinigung durch einen Tropfen Alkohol hindurch und uberzeugt sich mittels des Mikroskops von der tadellosen Beschaffenheit des Endstuckes Von der Flussigkeit, deren Reaktion festgestellt werden soll, wird ein Tropfchen von etwa 0,05 mg auf eine passende Unterlage gebracht und in dessen Mitte das Ende des Kokonfadens etwa lotrecht eingetaucht, damit es wahrend des Verdunstungsprozesses der Wirkung der sich konzentrierenden Losung ausgesetzt ist Sehr bequem erweist sich hierbei ein Praparierstativ, bei welchem man einen ⅃-formigen Glasstab leicht einklemmen kann, der am unteren Ende Wachsklotzchen und Kokonfaden tragt, man kann aber auch das Wachsklotzchen am Objekttrager festkleben, wie Abb 31 zeigt

[98] M **22** (1901) 670 u **23** (1902) 76
[99] Die Reinigung der Rohseide geschieht durch Kochen mit Seifenlosung und Auswaschen

Nach dem Eindunsten des Tropfens, das, wie gesagt, an der Spitze des Fadens vor sich gehen muß, wird das zu prüfende Ende nochmals unter das Mikroskop gebracht, evtl. wieder abgeschnitten und damit für einen folgenden Versuch bereit gemacht. Um vom Alkaligehalt des Glases unabhängig zu sein, überzieht man den Objektträger mit (neutralem) Paraffin oder benutzt Quarz als Unterlage.

Die Prüfung der Färbung geschieht bei etwa 150facher Vergrößerung, selbstverständlich ist Kondensorbeleuchtung anzuwenden, Tageslicht ist den künstlichen Lichtquellen vorzuziehen.

Empfindlichkeitsgrenze für rote Lackmusseide 0,0003 μg Natriumhydroxyd, für blaue Lackmusseide 0,0005 μg Salzsäure, für Bleioxydlackmusseide 0,001 μg Salzsäure[99a].

Anmerkungen. 1. Wo es sich um einigermaßen größere Mengen von Alkali oder Säure handelt, z. B. um Tausendstelmilligramme (und weniger), wird man mit fein zugespitzten schmalen Streifchen guten Lackmus- (Azolithmin-) Papiers oder mit empfindlicher Tinktur völlig auskommen.

2. Zu Projektionsversuchen empfiehlt sich die Lackmusseide nicht. Will man an einem Präparat die Fadenfärbung mittels Säure zeigen, so kann etwa ein mit Helianthin gefärbtes (weißes) Kopfhaar benutzt werden, dessen Ende mit einer Spur verdünnter Schwefelsäure in Berührung gebracht worden ist.

2. Der Sulfidfaden[100]. Schießwolle[101] wird wiederholt abwechselnd in etwa 15%ige Lösungen von Schwefelnatrium und Zinksulfat getaucht, jedesmal gut abgepreßt, zuletzt abgespült und getrocknet. Ein Faden soll sich in 1%iger Silberlösung tiefschwarz färben.

Wird das Fadenende (vgl. Lackmusseide) z. B. in eine neutrale Bleilösung gebracht, so färbt es sich zunächst gelb. In saurer Lösung oder, wenn die Einwirkung stundenlang vor sich geht, wird es schwarz. Ebenso schlägt die Farbe in schwarz um, wenn man das Fadenende in Schwefelammon oder in 15 fach verdünnte Salpetersäure bringt. Hypobromit bleicht den Faden, Baden in einem Tropfen Kaliumbichromatlösung erzeugt gelbes Bleichromat, das (Unterschied von Wismut) durch alkalisches Zinnchlorür nicht schwarz gefärbt wird. Empfindlichkeit etwa 0,01 μg Blei.

3. Über Curcumaleinenfaser siehe § 48. Über eine Zusammenstellung derartiger Reaktionen vgl. die Arbeit von P. N. van Eck[102].

Sehr bemerkenswert ist das optische Verhalten vieler gefärbter Fasern, vgl. hierüber außer den älteren Arbeiten von H. Ambronn die neueren Untersuchungen von A. Frey und Fr. Steidler[103].

[99a] Vgl. hierzu Mayrhofer, Mch. III (1925) 68.

[100] A. **351** (1907) 426.

[101] Mayrhofer, Az. 21, empfiehlt die von E. Schmidt, Ausführl. Lehrbuch der Pharmaz. Chemie (1910) 911 gemachten Angaben zu berücksichtigen.

[102] C. 1925, II, 76 — Original: Pharm. Weekblad **62** (1925) 365.

[103] S. z. B. Wiesner-Festschrift (1908) 193 u. B. d. Sächs. Ges. d. Wiss. **48** (1896) 612 — Naturwissenschaften **13** (1925) 403, daselbst auch Literatur, Referat: C. 1925, II, 350. Z. wiss. Mikr. **42** (1925) 421. Mch. II (1924) 131.

§ 18. Prüfung kleiner Substanzmengen auf Farbe, Spektrum, optische Homogenität und Fluorescenz.

a) Farbe und Spektrum 1 Die Erkennung der Farbe erfordert eine moglichst kraftige Durchleuchtung des mikroskopischen Objekts, man wahlt deshalb die Blendenoffnung weit und schaltet den Kondensor ein Vgl S 17

Als relativ große Objekte kommen zunachst Borax- und Phosphorsalzperlen in Betracht, die so klein sind, daß man ihre Farbung mit freiem Auge nicht mehr sicher zu beurteilen vermag Sie konnen im Mikroflammchen hergestellt werden, man bedient sich eines Platindrahts von 0,05 mm Dicke, erhitzt nur ganz kurze Zeit und drangt die Perle gegen das freie Drahtende Eine Ose ist nicht notwendig Die Prufung geschieht nach dem Einlegen in Xylol, wodurch die Storungen ausgeschaltet werden, welche die konvexe Oberflache der Perle hervorruft

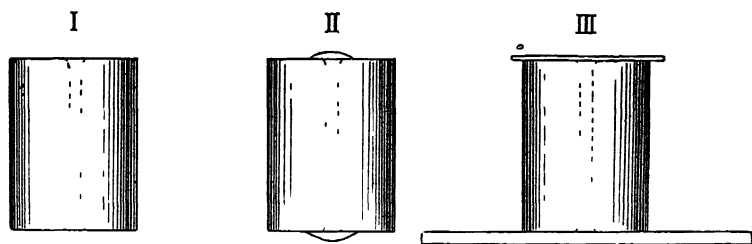



Abb 32 Coloriskopische Capillare (doppelte nat Gr)

Weitere Objekte sind die gefarbten Gespinstfasern, die schon behandelt worden sind

2 Die Prufung kleiner Flussigkeitsmengen (die nicht konzentriert werden konnen) geschieht mittels axialer Durchleuchtung des in eine Capillare eingebrachten Tropfens in folgender Weise

α) Mittels der coloriskopischen Capillaren[104] Es sind dies farblose, dickwandige Glasrohrchen von $^1/_5$—$^1/_2$ mm Lumen und 10—30 mm Lange, die man mit der zu prufenden Flussigkeit blasenfrei fullt und zwischen Objekttrager und Deckglas bei schwacher Vergroßerung betrachtet Die nebenstehende Abb 32 zeigt 1 die Capillare fur sich, 2 die gefullte Capillare, 3 die mit Deckglas und Objekttrager verschlossene Capillare

Zur Ubung lose man 1 mg Goldchlorid in 40 cm³ Wasser, fuge eventuell einen Tropfen Gummilosung als Schutzkolloid zu und bringe einen Tropfen der Losung auf einen Objekttrager Hierauf ziehe man den Tropfen einige Male durch ein Wasserstoffflammchen hindurch, dabei geht das Gold in

[104] M **28** (1907) 825, Bezugsquelle Carl Zeiss, Jena

den kolloiden Zustand über, eine rote Lösung bildend. Man wird ihre Farbe aber wegen der großen Verdünnung kaum wahrnehmen können. Nun legt man die colorískopische Capillare auf den Tropfen, saugt ihn ein, wie § 32 näher angegeben ist, und beobachtet unter der Lupe bei 5—10facher Vergrößerung oder unter dem Mikroskop unter Anwendung des schwächsten Systems (Einstellung auf die untere Deckglasebene). Die rote Farbe wird nun überaus deutlich wahrzunehmen sein. Die reduzierte Goldlösung kann durch Zusatz von etwas Glyceringelatine längere Zeit haltbar gemacht werden (Projektionsversuch). Wenn in der angegebenen Weise verfahren wurde, wird man mit der Füllung kaum Schwierigkeiten haben, sollte dennoch ein Luftbläschen in die Capillare eingedrungen sein, so versucht man, es mittels eines dünnen Platindrahts zu entfernen.

Wer über Abbes Spektralokular oder über Engelmann-Siedentopfs Mikrospektralphotometer verfügt, kann mittels ähnlicher Capillaren aus dunklem Glas Absorptionsspektren von kleinen Flüssigkeitsmengen beobachten (Übungsbeispiel: Neodym- oder Praseodymlösung[105]).

Die meisten dieser Versuche können übrigens, allerdings unter Anwendung etwas größerer Substanzmengen, mittels des gewöhnlichen Spektralapparats ausgeführt werden. Die schwarzen Capillaren werden horizontal und koaxial vor den Kollimator gebracht und daselbst mittels eines passenden Stativchens festgehalten (das man am einfachsten am Kollimatorrohr selbst befestigt). Nach der Füllung verschließt man die Capillaren beiderseits mittels kleiner (3 mm Durchmesser) Deckgläser. Als Lichtquelle dient z. B. ein Nernststift, dessen Bild mittels einer Sammellinse von großer Brennweite (Brillenglas) auf die vom Spalt abgewendete Capillarenöffnung projiziert wird.

An Stelle der Glasröhrchen kann man nach Dennstedt (l. c.) auch kleine Messingblöcke von 1—10 mm Höhe und einer Durchbohrung von 1—2 mm Durchmesser benutzen oder wohl auch nur schwarze Glasperlen von 4—7 mm Höhe, die an den Polen flach geschliffen werden.

Auf die übrigen Methoden der Spektroskopie kann hier nicht eingegangen werden, obwohl sie bekanntlich ein sehr wichtiges Gebiet der Mikroforschung darstellen. Es sei auf die Spezialwerke verwiesen und nur bemerkt, daß sich beim Nachweis von Metallspuren der Funke im allgemeinen der Flamme weit überlegen zeigt[106].

---

[105] Die Oxyde können auch in Boraxperlen gelöst werden, doch sind, nebenbei bemerkt, die Spektren dann nicht ganz identisch mit jenen der wässerigen Lösungen. Bei der spektroskopischen Prüfung der Perlen blendet man das überschüssige Licht mittels eines Schirmchens ab, das man aus schwarzem Papier anfertigt. Noch einfacher ist es in vielen Fällen, das Präparat in Pulverform oder als krystallinischen Lösungsrückstand kräftig zu beleuchten und das Spektroskop darauf zu richten. Man sieht die sog. Reflexionsspektren, die den betr. Absorptionsspektren ähnlich sind. Ein winziges Körnchen Neodymsalz kann auf diese Art z. B. identifiziert werden, wenn man es fein gepulvert unter das Mikroskop bringt, mit konzentriertem Bogen- oder Sonnenlicht beleuchtet und die oben erwähnten Spektralvorrichtungen benutzt. Dabei kann auch ein Vertikalilluminator gute Dienste leisten. Damit der Objektträger nicht durch Reflexion stört, sorgt man durch Anbringung einer Unterlage für eine entsprechende Neigung.

[106] Für die praktischen Bedürfnisse des Chemikers sei Fritz Löwe, Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners, Dresden 1925 empfohlen. Abbildungen von zahlreichen Absorptionsspektren enthält das Büchlein v. Formanek, s. den organischen Teil.

β) Mittels ausgezogener Rohrchen Die Losung — es sei etwa eine verdunnte Cuprisalzlosung vorausgesetzt, die mittels Ammoniak gepruft werden soll — laßt man in eine Capillare aufsteigen, in die man danach noch Salmiakgeist eintreten laßt Nach dem Durchmischen (S 44) der Probe schleudert man die Losung (die in dunner Schicht farblos erscheinen kann) in das eine Ende und schneidet das Rohrchen knapp unter dem Flussigkeitsspiegel ab Endlich bringt man die Capillare (nach Abb 33) unter das Mikroskop W bedeutet ein Saulchen aus Wachs, das das Rohrchen lotrecht halt, C einen Wassertropfen, der die optische Verbindung mit dem Objekttrager herstellt Unter demselben befindet sich der Kondensor, das Mikroskop wird auf das obere Ende der Capillare eingestellt Fur die Beobachtung der Farbe ist es gunstig, wenn der Meniscus am oberen Ende der Capillare moglichst eben ist, durch Zusatz eines Wassertropfens (mittels Platinose, fein ausgezogener Capillare usw) ist dies leicht zu erreichen

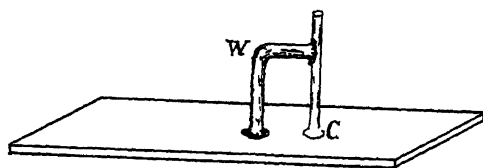



Abb 33 Axiale Durchleuchtung einer Flussigkeit

Wer ofter derlei Versuche anstellen will kann sich eine einfache federnde Zange verfertigen lassen, in die die Capillare in lotrechter Lage eingeklemmt wird — Eine andere sehr einfache Vorrichtung besteht darin, daß man W (Abb 33) durch einen auf den Objekttrager aufgekitteten Kork ersetzt, der oben ein Glasplattchen tragt, an dem man das zu durchleuchtende Rohrchen mittels Klebwachs befestigt — Die kleinste nachweisbare Menge richtet sich nach der Weite der Capillare, unter 0 2 bis 0 5 mm wird man wohl nicht gehen, und es lassen sich dann zum Beispiel 2 μg Kupfer gut erkennen Der Versuch ist auch zur Projektion geeignet

b) Prufung auf optische Homogenitat und Fluorescenz

1 Einfache Vorrichtungen, die aus den im Laboratorium vorhandenen Hilfsmitteln zusammengestellt werden konnen

α) Man benutzt eine kleine Bogenlampe, die 5—6 Amp Strom verbraucht und sich in einem Blechgehause befindet Auch mit einem mit Asbestpappe ausgekleideten Holzkistchen K (Abb 34) kann man sich behelfen, das zweckmaßig von einer horizontalen Gabel G getragen wird An der einen Wand bringt man, in einem Rohr verschiebbar, eine ordinare Sammellinse an, die je nach ihrer Entfernung vom Lichtbogen entweder paralleles oder konvergentes Licht liefert Noch bequemer ist ein Linsenpaar,

wie man es bei den als Spielzeug erhältlichen Projektionslaternen benutzt, eine Linse für sich allein liefert paralleles Licht, beide miteinander konvergentes. Bringt man das zu prüfende Objekt in das Bild des positiven Kraters, so sind selbst schwach fluorescierende Stoffe als solche erkennbar. Das Mikroskop wird wohl

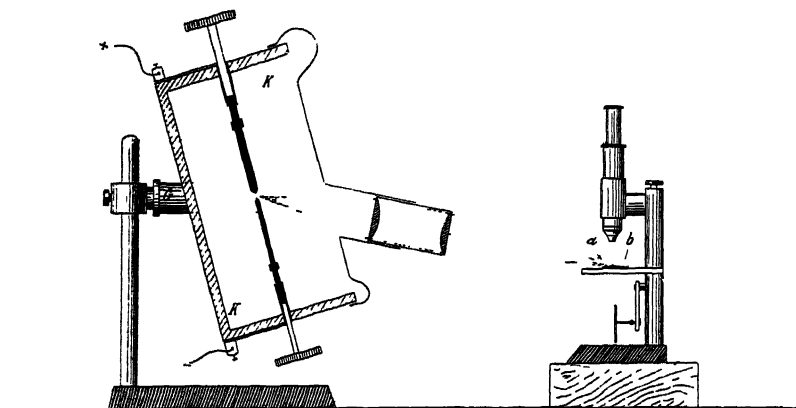



Abb. 34. Prüfung auf Fluorescenz.

nur bei sehr kleinen Flüssigkeitsproben in Anspruch genommen werden müssen. Man läßt sie von einer engen Capillare a b aufsaugen, legt diese in Zedernholzöl ein und betrachtet, wie aus der Abbildung ersichtlich. Bei der Untersuchung von festen Krystallen, z. B. Anthracen, ist das Mikroskop hingegen in der Regel unentbehrlich.

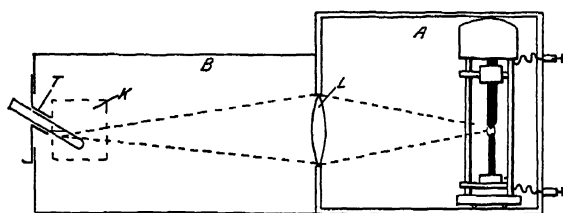



Abb. 35. Prüfung auf Fluorescenz und feine Trübungen nach Böttger.

Noch sei hinzugefügt, daß man kleine Krystalle oder sehr kleine Tröpfchen zur Verminderung der störenden Reflexe ebenfalls in eine Flüssigkeit von möglichst identischem Brechungsindex einbetten kann, z. B. Anthracen in (farbloses) Methylenjodid.

β) Eine andere einfache Vorrichtung, die hauptsächlich bestimmt ist, feine Trübungen in etwas größeren Flüssigkeitsmengen zu erkennen, ist der nebenstehend skizzierte Apparat (Abb. 35) von W. Böttger. Der Kasten B ist innen mattschwarz gestrichen

oder mit Tuch ausgeschlagen K bedeutet eine in der Seitenwand angebrachte Klappe, durch welche das Reagensglas beobachtet wird

An Stelle der in den Abb 34 und 35 gezeichneten Lampen ist wegen des geringen Stromverbrauchs eine „Mikrobogenlampe" zu empfehlen[107]

2 Das Ultramikroskop dient in erster Linie zur Sichtbarmachung sog ultramikroskopischer Teilchen, wie sie in den kolloiden Lösungen beobachtet werden Da dieses Gebiet nicht in den Rahmen des vorliegenden Buches gehört, mögen die folgenden Andeutungen genügen

Die Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen geschieht bekanntlich mittels sog Dunkelfeldbeleuchtung, d h derart, daß man die Teilchen möglichst kräftig durch eine Lichtquelle beleuchtet, deren Strahlen nicht unmittelbar in das Objektiv gelangen können Nur das von den Teilchen abgebeugte Licht macht sie sichtbar (vgl Abb 36), Gestalt und Größe der Teilchen bleiben dabei dem Beobachter verborgen, was er wahrnehmen kann, sind nur die „Beugungsscheibchen"

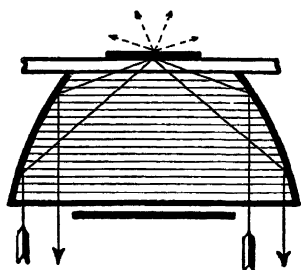
Abb 36 Strahlengang beim Dunkelfeld- (Paraboloid)-Kondensor

Es gibt verschiedene Apparate zur Dunkelfeldbeleuchtung Für den Besitzer eines großen Mikroskopstativs empfiehlt sich die Anschaffung eines Dunkelfeldkondensors, deren wir drei erwähnen 1 den Paraboloidkondensor, 2 den Kardioidkondensor, 3 den Wechselkondensor Für die meisten Zwecke genügt der erstangeführte Als Studienobjekt empfehlen wir ein nach Wo Ostwald[108] hergestelltes, rotes Goldsol 100 cm^3 (gewöhnliches) destilliertes Wasser + 5 bis 10 cm^3 einer mit Soda oder Pottasche genau oder etwas überneutralisierten, 0,01%igen Goldchloridlösung werden zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit 1%iger frisch bereiteter Tanninlösung (1 Tropfen jede halbe Minute) versetzt bis intensive Rotfärbung eintritt Die Lösung hält sich nach Zusatz von etwas arabischem Gummi und Phenol jahrelang

Zur ultramikroskopischen Beobachtung bringt man einen Tropfen der kolloiden Lösung auf einen sehr sorgfältig gereinigten Objektträger legt ein reines Deckgläschen darauf, bringt ferner einen Wassertropfen auf die Unterseite des Objektträgers und legt diesen so auf den Kondensor daß der Wassertropfen eine optische Verbindung zwischen Kondensor und Objektträger herstellt Luftblasen sind im Objekt und im obengenannten Verbindungstropfen zu vermeiden

Die Reinigung von Objektträger und Deckglas geschieht durch Erhitzen mit Chromschwefelsäure, Abspülen mit Wasser und (zweimal destilliertem) Alkohol und Trocknenlassen nicht abwischen mit Tuch od dgl '

Als Lichtquelle dient z B eine Mikrobogenlampe oder direktes Sonnenlicht, zweckmäßig filtriert man das (Parallel-) Strahlenbündel mittels einer ½%igen Kupfervitriollösung die die Wärmestrahlen absorbiert, sie befindet sich in einer vor dem Beleuchtungsplanspiegel des Mikroskops aufgestellten Cuvette (vgl Abb 37) Der Spiegel wird so lange gewendet,

---

107 Erhältlich bei den optischen Firmen

108 Praktikum der Kolloidchemie S 2, Dresden u Leipzig 1920

bis in der kolloiden Lösung ein heller, gleichmäßiger Fleck zu beobachten ist, wobei man nötigenfalls durch Höher- oder Tieferstellen des Kondensors ein wenig nachhilft. Stellt man das Mikroskop auf die Flüssigkeitsschichte ein, so sind die Beugungsscheibchen in lebhafter Brownscher Bewegung zu sehen.

Auch bei sorgfältiger Reinigung von Objektträger und Deckglas wird man eine große Zahl von ruhenden Beugungsscheibchen wahrnehmen, die von den Verunreinigungen der Oberflächen herrühren. — Die richtige Dicke des Objektträgers soll eingehalten werden; sie wird von der Firma angegeben, die den Kondensor liefert.

Der Kardioidkondensor gewährt eine bedeutend größere Lichtstärke, erfordert aber eine besondere Zentriervorrichtung, ferner sind eine Quarzkammer und ein Spezialobjektiv wünschenswert[109]. Über den Wechselkondensor und über primitive Ersatzvorrichtungen vgl. das Praktikum S. 93 u. 170.

Die S. 15 angegebene stärkere Vergrößerung genügt für die in Rede stehenden Beobachtungen. Weit schöner ist das Phänomen allerdings bei Anwendung eines starken, z. B. des Orthoskop-Okulars $f = 9$ mm oder des Kompensations-Okulars 18.

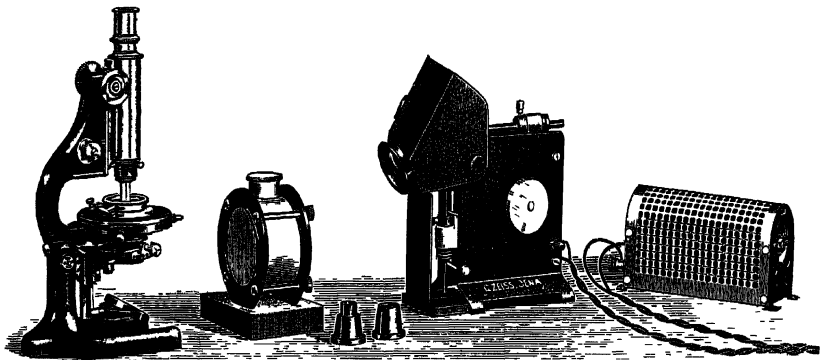



Abb. 37. Aufstellung des Ultramikroskops.

Bei den stärksten Vergrößerungen (Ölimmersionen) ist die Apertur des Objektivs dem Kondensor anzupassen, d. h. eine entsprechende Objektiv-Blende anzuwenden. Man setzt sich zu diesem Zweck mit der Firma ins Einvernehmen, die das Mikroskop geliefert hat.

Auch fluorescierende Lösungen gewähren im Ultramikroskop einen hübschen Anblick[110]. Weit besser können Fluorescenzerscheinungen in dem folgenden Apparat beobachtet werden.

3. Das Fluorescenz-(Luminescenz-)Mikroskop besteht wesentlich aus zwei Teilen, nämlich dem Beleuchtungsapparat und dem Mikroskop.

---

[109] Über Wirkungen des Kardioidkondensors vgl. z. B. Houben, Methoden d. org. Ch. II, 1042, Leipzig 1922. Über neuere Kondensoren s. Siedentopf, C. 1926, I, 1854, Koll.-Z. **37** (1925) 327.

[110] Siedentopf u. Zsigmondy haben 5×10^{-17} mg Fluorescein mittels des Ultramikroskops nachgewiesen, vgl. Ann. d. Phys. **10** (1903) 1 u. Naturwissenschaftl. Rundschau 1903, 365.

α) Der **Beleuchtungsapparat** ist ein lichtdichter Kasten, z. B. von geschwärztem Holz oder Eisenblech, in welchem der Reihe nach aufgestellt werden eine 20-Amp.-Bogenlampe (13—17 mm starke Kohlenstäbe für „Eisen-“, besser für „Nickel“licht, eine Kollektorlinse (plankonvexe Quarzlinse von 4 cm Öffnung und 8 cm Brennweite), in deren Brennpunkt sich der Bogen annähernd befindet, und ein Lichtfilter, welches nur ultraviolette Strahlen hindurchläßt. Die Linse ist auf einem Reiter montiert, der sich auf einem Gleitprisma verschieben läßt, das Filter ist am besten in die eine Wand des Gehäuses eingebaut. Außerhalb (oder auch innerhalb) des Gehäuses kann noch eine Kondensorlinse angebracht werden, sie ist entweder aus Quarz oder (billiger) aus Jenaer „Uviolkron“ verfertigt und besitzt z. B. 6—8 cm Öffnung und 20 cm Brennweite. Bei einem neueren Apparat kann man auch mit einer ganz kleinen Bogenlampe auskommen.

Das Filter besteht optisch aus drei Teilen, welche in ihrer Kombination die sämtlichen sichtbaren Strahlen zurückhalten und nur Ultraviolett (hauptsächlich von 300—400 $\mu\mu$) hindurchlassen[111]. Seiner Ausführung nach ist das Filter eine runde, einfache oder doppelte Cuvette, deren Wände aus Jenaer Blauuviolglas verfertigt sind. Zur Absorption der von diesem Glas noch hindurchgelassenen roten Strahlen dient zunächst eine Lösung von 20 Teilen krystallisiertem Kupfervitriol in 80 Teilen Wasser, mit welcher man die Cuvette beschickt. Das von dieser Kombination noch nicht absorbierte blaue Licht wird mittels **Nitrosodimethylanilin** zurückgehalten, welches **H. Lehmann** entweder als feste Lösung (Gelatineplättchen bei der **einfachen** Cuvette) oder als wässerige Lösung (1 : 20 000 bei der Doppelcuvette) anwendet. Es ist nicht angängig, die Lösungen von Kupfersulfat und Nitrosodimethylanilin zu mischen, da in diesem Fall das Ultraviolett vollständig absorbiert wird.

Die erwähnten Vorrichtungen können in bequemer Weise z. B. auf die optische Bank von **Carl Zeiss** aufgestellt werden, zum lichtdichten Abschluß dient die Abblendevorrichtung des Projektionsapparates von derselben Firma. Durch entsprechende Variierung der Entfernung der Kollektorlinse vom Lichtbogen und der beiden Linsen voneinander, evtl. auch Ausschaltung der Kondensorlinse, kann man das ultraviolette Licht entweder auf ganz kleine Flächen konzentrieren oder größere damit beleuchten.

β) Beim **Mikroskop** selbst ist zunächst bemerkenswert, daß die gesamte Optik bis zum Objekt aus **Quarz** bestehen muß, da Glas das wirksame Ultraviolett größtenteils absorbiert. Die mikroskopischen Präparate werden also durch einen Kondensor aus Quarz mit den kurzwelligen, unsichtbaren Strahlen beleuchtet und auf diese Weise evtl. zu außerordentlich starker Fluorescenz gebracht. Das so selbstleuchtend gemachte Objekt wird mit einem gewöhnlichen Mikroskop beobachtet. Der wichtigste Teil der ganzen Vorrichtung besteht aber in dem Deckgläschen aus **Euphosglas**, das drei Bedingungen zu erfüllen hat: erstens muß es die ultravioletten Strahlen völlig absorbieren. Zweitens muß das Deckglas alles sichtbare Licht durchlassen, denn sonst würde ja das in sichtbarem Licht leuchtende Präparat unsichtbar sein oder unrichtige Farben zeigen. Drittens darf das Deckglas nicht fluorescieren. Manche Objekte erscheinen in wundervollen Farben, welche sich leuchtend vom dunklen Hintergrund abheben. Selbst in den reinsten Chemikalien lassen sich oft Spuren von Verunreinigungen nachweisen. Als Versuchsobjekt sei z. B. sublimiertes Anthracen empfohlen oder eine Chlorophyllösung, die man durch Verreiben eines kleinen grünen Blatts mit ein paar Tropfen Äthyl- oder Amylalkohol erhält[112].

---

[111] **H. Lehmann**, Verhandlgn. d. D. Physikal. Gesellsch. **12** (1910) 890. C. 1911, I, 55.

[112] Über die Untersuchung der Latex mittels U.-V.-Licht s. **H. Green**, C. 1925, II, 1812.

§ 19. Andere qualitative Methoden.

Naturlich sind durch das Vorangehende die qualitativen Mikromethoden nicht erschopft, um nur einige Hinweise zu bringen, waren z B Traubes Methoden der Bestimmung der Oberflachenspannung zu erwahnen[113] oder die zahlreichen Vorschlage zur Elektrolyse am Objekttrager[114] Auch Leitfahigkeitsmessungen an kleinen Flussigkeitsmengen kann man nach verschiedenen Verfahren ausfuhren[115] Der Botaniker macht bei Identitatsbestimmungen gelegentlich von der Borodinschen Methode Anwendung, die auf der Unveranderlichkeit der fraglichen Substanz gegenuber ihrer gesattigten Losung beruht[116] Ein Mikropiezometer benutzten T W Richards und J Sameshima[116a], mikroskopische Beobachtungen im Vakuum oder unter Druck fuhrte H Klebahn aus[116b] Vielfach hat man sich radioaktiver Methoden bedient, um mikrochemische Probleme zu losen, vgl Paneths Bericht[116c] Uber Tammanns Nachweis kleiner Flussigkeitsmengen siehe die Abhandlung[116d]

§ 20. Über die Herstellung von mikrochemischen Dauerpräparaten[117].

Wenn auch ein frisch hergestelltes Vergleichspraparat jedem anderen vorzuziehen ist, so wird man in einzelnen Fallen doch gerne Dauerpraparate zur Verfugung haben Ihre Herstellung kann z B bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen besonders wunschenswert sein Auch zu Projektions- und anderen Unterrichtszwecken ist eine kleine Sammlung nutzlich Man soll dabei aber weniger Wert auf Schaustucke legen, welche unter Anwendung aller moglichen Kunstgriffe gewonnen worden sind, als vielmehr auf Praparate, die die Formen und die Anordnungen zeigen, welchen man bei der Analyse begegnet

1 In vielen Fallen wird es genugen, den Probetropfen in einfacher Art vor dem Eindunsten zu schutzen, was in verschiedener Weise moglich ist Man legt z B ein Deckglas auf, saugt den etwa heraustretenden Uberschuß an Flussigkeit mittels Filtrierpapier moglichst vollkommen ab und verschließt den Rand mit Vaselin Hierzu dient ein Draht von der Form Abb 38, der heiß in das Verschlußmittel eingesenkt wird Praparate, die man

---

[113] Vgl z B Abderhaldens Handbuch der Biolog Arbeitsmethoden

[114] „Methoden" S 171 S auch Chamot, Chem Microscopy 375, Henrich u Schenck, B 52 (1919) 2120 u a

[115] Fur 0,015—0,020 cm³ Flussigkeit ist jungst eine Zelle von J H Bordine und D E Fink angegeben worden C 1925, II, 1615,

[116] S z B Molisch, Mch d Pfl (1922) S 24

[116a] C 1920, I, 875 [116b] Z wiss Mikr 40 (1923) 70

[116c] Z angew Ch 35 (1922) 549 [116d] C 1926, I, 808

[117] Vgl hieruber namentlich H Behrens Mikrochem Technik, Hamburg und Leipzig 1900

photographieren will, konnen in solcher Weise fur die hierzu notwendige Zeit vollkommen ausreichend konserviert werden[118]

Eine andere Methode, derartige „Halbdauerpraparate“ herzustellen, setzt voraus, daß man einen sehr kleinen Tropfen einzuschließen habe, wie er z B erhalten wird, wenn man den großten Teil der Probe mittels Filtrierpapier wegsaugt Man bringt ein Tropfchen Canadabalsam[118a] oder Canadabalsam-Xylolmischung oder Dammarlack auf das Deckglas und laßt es auf die Probe fallen Das Verfahren ist selbstverstandlich nicht an-

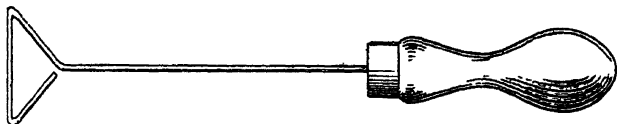



Abb 38 Draht zum Verschließen der Praparate

wendbar, wenn das Verschlußmittel auf das Praparat einwirkt, so kann z B Kaliumkupferbleinitrit nicht in Canadabalsam aufbewahrt werden, weil es darin loslich ist

Eine dritte brutale Methode besteht darin, daß man den Tropfen ebenfalls ohne weitere Behandlung mit einem kleinen Deckglas bedeckt, den Uberschuß an Flussigkeit mittels Fließpapier gut entfernt und nun ein großes Deckglas darauf fallen laßt, auf welchem sich ein großer Tropfen des Verschlußmittels (s o) befindet, vgl die Abb 39 Da die Praparate im allge-

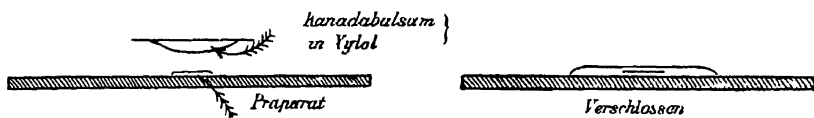



Abb 39 Dauerpraparate

meinen nur mit schwachen Vergroßerungen betrachtet werden, hat die großere Deckglasdicke nichts zu bedeuten

Fur einigermaßen weitergehende Anforderungen in bezug auf Schonheit und Haltbarkeit wird man eine der folgenden Methoden benutzen, als Richtschnur sei vorausgeschickt, daß farblose Krystalle, zumal wenn sie projiziert werden sollen, besser trocken aufbewahrt werden, wahrend man farbige gern in Balsam einschließt

[118] Uber Mikrophotographie vgl F Fuhrmann, Leitfaden der Mikrophotographie (Jena 1909), K v Neergaard, Mikrophotographie (Zurich 1917), R Neuhaus, Lehrb d Mikrophotogr (Berlin 1906), Kaiserling-Wandolleck, Lehrb d Mikrophotogr (Berlin 1916) Eine ganz kurze Anleitung enthalt auch z B Herzog, Mikr Unters d Seide S 88 ff

[118a] Es empfiehlt sich hierzu namentlich der in Tuben in den Handel gebrachte Balsam

2 *Trockenpraparate* Ohne jede weitere Behandlung konnen Sublimate und ahnliche Krystallisationen, z B der Ruckstand einer Gipslosung oder dergleichen verschlossen werden, sobald man sich durch mikroskopische Prufung von ihrer Eignung uberzeugt hat Man stanzt mit Hilfe von Locheisen *Ringe von Schreibpapier* aus, die in großerer Zahl vorratig gehalten werden Sie haben außen denselben oder einen etwas kleineren Durchmesser als die (runden) Deckglaschen, innen einen um 2—3 mm kleineren Zum Gebrauch zieht man den Ring durch Wasser, preßt ihn zwischen Fließpapier, bestreicht mit flussigem Leim (z B Wiesein) und entfernt den Uberschuß des letzteren etwa durch Pressen zwischen zwei Objekttragern Hierauf legt man den Ring mittels der Pinzette um das Praparat herum, ein sauberes Deckglaschen darauf und beschwert durch $^1/_4$ Stunde mit einem 200-Gramm-Gewicht

Krystallfallungen mussen, wenn sie trocken aufbewahrt werden sollen, in der Regel von der Mutterlauge getrennt und gewaschen werden Wie dies zu geschehen hat, dafur sind kaum Vorschriften zu geben, die fur jeden Fall passen Haufig wird es genugen, die Mutterlauge zuerst mit einem zugespitzten Papierstreifen abzusaugen Dabei ist darauf zu achten, daß das Praparat moglichst wenig durch Fasern verunreinigt werde Gehartetes Filtrierpapier entspricht dieser Anforderung gut, hat aber geringere Saugwirkung als gewohnliches dickes Filtrierpapier oder Saugkarton, die man bei dickflussigen Mutterlaugen vorziehen wird Hierauf bringt man einen Tropfen Waschflussigkeit auf den Krystallbrei, saugt wieder ab usw Ob zum Waschen Wasser oder 50 %iger Weingeist oder eine andere Flussigkeit vorzuziehen ist, richtet sich nach dem speziellen Fall, oft ist es zweckmaßig, einmal mit Wasser und danach ein oder zweimal mit verdunntem Weingeist zu waschen Nach dem letzten Absaugen wird trocknen gelassen und unter eine Praparierlupe oder ein binokulares Mikroskop gebracht Daselbst werden die Verunreinigungen mittels einer Nadel entfernt, hierauf wird das Praparat evtl nochmals sorgfaltig unter dem Mikroskop durchmustert und endlich mittels Papierring und Deckglas verschlossen

3 *Balsampraparate* Die Vorbereitung der in Balsam einzuschließenden Praparate geschieht in der zuletzt angegebenen Weise, d h durch Waschen und Trocknen Die Einbettung selbst bewerkstelligt man so, daß man auf das getrocknete Objekt zuerst einen Tropfen Benzol oder Chloroform bringt, damit das Praparat moglichst blasenfrei ausfalle Hierauf wird ein Tropfchen Balsam zugefugt und nun, falls dies angangig ist, durch einige Stunden auf 70—80^0 erhitzt (Trockenschrank), damit das Harz erharte Danach wird ein Tropfen Balsam auf ein Deckglaschen gebracht und dieses auf das Praparat fallen gelassen Praparate, welche nicht erhitzt werden durfen, bleiben vor dem

Verschließen an staubgeschutzter Stelle (Glasglocke) 24 bis 48 Stunden liegen

Bei farblosen Objekten ist es wichtig, daß ihr Brechungsexponent dem des Einbettungsmittels nicht allzu nahe stehe Man wird deshalb z B Krystalle, welche in Canadabalsam (n = 1,54) zu sehr verblassen, in Metastyrol (n = 1,58) einbetten Auch eine Losung von Dammarharz (n = 1,50) wird von Behrens empfohlen Alle diese Harze konnen in Benzol aufgelost, Canadabalsam kann auch ohne weitere Behandlung benutzt werden Die Losung des Dammarharzes ist durch Extraktion am Ruckflußkuhler und Filtrieren des Extraktes zu bereiten

Das verschlossene Praparat kann noch mit einem Lackring versehen werden Man bringt es zu diesem Zweck auf ein Drehscheibchen, zentriert, taucht einen kleinen Pinsel in schwarzen „Maskenlack" und verfertigt den Ring moglichst in einem Zuge Durch die Anbringung des Lackringes wird zunachst bei Trockenpraparaten ein absolut staubdichter Verschluß, bei Balsampraparaten ein sichereres Haften des Deckglases zumal in jenen Fallen erzielt, in welchen das Einschlußmittel nicht erhitzt worden ist Außerdem erhalten die Praparate ein gefalliges Aussehen

Daß die Praparate schließlich gesaubert und mit Schildchen versehen werden, versteht sich von selbst Zum Versenden und Aufbewahren mikroskopischer Dauerpraparate werden bekanntlich Kastchen aus Pappe in den Handel gebracht

Um den Canadabalsam von unbrauchbar gewordenen Praparaten zu entfernen, empfiehlt Weinberg[118b] Kochen mit einer Losung, die 5% Seignettesalz und 0,5% Soda enthalt Ich benutze Terpentinol und Benzol

Sollen mikrochemische Praparate **versandt** werden, so benutze man kleine Glasgefaße (zugeschmolzene Capillaren) oder wickle das Objekt in Stanniol, besser noch in Platinfolie, ein Papier ist recht ungeeignet, da sich die Objekte leicht verschmieren, da es Faserchen abgibt u dgl Besonders schlecht ist Glanzpapier, das an den gebrochenen Stellen Staubchen liefert, die man oft kaum mehr vom Praparat trennen kann

B. Quantitativer Teil.

§ 21. Vorbemerkungen. Über Wage und Wägen.

Da die Grundsatze und Methoden der quantitativen Makroanalyse als bekannt angenommen werden, ist an dieser Stelle wenig vorauszuschicken

Wir rechnen alle jene Bestimmungen zu den Mikroanalysen, die mit einem Aufwand von etwa zehn Milligrammen oder weniger gemacht werden, vielfach ist es ublich, die mit z B zwei bis funf Zentigrammen ausgefuhrten Bestimmungen als „Halbmikro"-Bestimmungen zu bezeichnen[119] Ich habe fur diese beiden Arten

---

[118b] Biochem Z **125** (1921) 300

[119] Abderhalden, Biolog Arb-Methoden I, 3, 393, 417 Vgl auch die Arbeiten von V Dubsky

von Analysen die Benennungen „Milligramm-“ und „Zentigramm-“ Verfahren vorgeschlagen[120] Gelegentlich sind wohl auch Bestimmungen mit sehr kleinen Bruchteilen von Milligrammen ausgefuhrt worden[121] Da indes fur derartige Bestimmungen, von wenigen Fallen abgesehen, noch kein praktisches Bedurfnis besteht, wird in der vorliegenden Anleitung nur vom Milligrammverfahren die Rede sein[122]

Die gebrauchlichen quantitativen Methoden (Dezigrammverfahren) sind bekanntlich unter der Voraussetzung ausgearbeitet worden, daß man bei Aufwand von 0,1—1 g Substanz keine großeren Wagefehler als solche von 0,1—0,5 mg macht, es genugt daher, wenn Probe und Bestimmungsform auf 1 ⁰/₀₀ genau gewogen werden, das setzt beim Milligrammverfahren fur 2 mg Probe normalerweise die Wagung auf ±0,002 mg voraus Naturlich ist eine weniger genaue Wagung fur den Fall ausreichend, als die Bestimmungsform ein erhebliches Vielfachgewicht von dem zu ermittelnden Bestandteil besitzt, wie dies z B bei der Bestimmung des Wasserstoffs zutrifft, den man als Wasser, d h mit dem neunfachen Gewicht zur Wagung bringt

Es kann sogar der Fall eintreten, daß die Bestimmungsform auf der Makrowage gewogen werden darf, wie dies z B bei der Phosphorbestimmung nach Lieb-Pregl[123] zutrifft, wo das Gewicht des phosphormolybdansauren Ammoniums das Siebzigfache von dem des Phosphors ist Der umgekehrte Fall, Wagung des Ausgangsmaterials auf der Makro-, der Bestimmungsform auf der Mikrowage wird sich bei der Ermittlung von „Spuren“ oft einstellen —

Der oben erwahnten Forderung, Wagungen mit einer Genauigkeit von ± 0,002 mg vornehmen zu konnen, genugen verschiedene Instrumente[124] In meinem Institute sind namentlich von Dr J Donau, von mir, Pilch u a, sehr zahlreiche Bestimmungen mit Hilfe von modifizierten Nernstwagen ausgefuhrt worden, und ahnliche Instrumente haben auch anderwarts fur Mikroanalysen gute Dienste geleistet Wer im Gebrauch der Nernstwage Ubung hat, erspart bei den Wagungen unter Umstanden viel Zeit, und ich habe deshalb an anderer Stelle die hierfur notwendigen Anweisungen ausfuhrlich gegeben[125]

Einer allgemeinen Einfuhrung der Nernstwage haben sich indes Schwierigkeiten in den Weg gestellt, wobei als Hauptubelstand der kleine

---

[120] B 43 (1910) 29

[121] Vgl Methoden 203, 204, 218, 233, 250, 273 — Die bisher feinste Mikrowage hat der Physiker Hans Pettersson im Institut von Prof Benedicks (Stockholm) gebaut, sie gibt ein Viermillionstelmilligramm an und vertragt eine Belastung von 0,25 g! Ahnliche Instrumente sind vorher von Steele und Grant im Ramsayschen Institut konstruiert worden Uber Massenbestimmungen bis zu 10^{-14} g vgl Konstantinowsky, C 1921, I, 710, Physik Ztschr 21, 689, ferner P P Koch u B Kreiß, Z f Physik 32 (1925) 384

[122] Geschichtliches zur quantitativen Mikroanalyse Naturwissenschaftl Rundschau XXV (1910) 585, Die Naturwissenschaften III (1915) 693, IV (1916) 625

[123] Pregl, O M S 153

[124] Methoden 183 ff

[125] Methoden 223 ff

Wagebereich empfunden wurde[125a] Z B durften Tiegel und Filterschalchen nur ein Gewicht bis zu hochstens 500 mg besitzen Nun erfordert aber z B die Mikroelementaranalyse nach Pregl die Wagung von Absorptionsapparaten, deren Gewicht nach Grammen zahlt, und ebenso bedarf man bei meinem Stabchenverfahren einer Wage, die eine großere Belastung vertragt

Den gedachten Forderungen entspricht die mikrochemische Wage von Wilh H F Kuhlmann in Hamburg[126]

Bemerkt sei noch, daß zwar die meisten quantitativen Mikromethoden verkleinerte Makroverfahren sind, daß es aber in der Regel nicht angangig ist, eine Mikroanalyse bloß auf Grund der bei der Makroanalyse gewonnenen Erfahrungen auszufuhren U a mussen wir in den meisten Fallen weit hohere Anforderungen an die Gewichtskonstanz der zu wagenden Objekte stellen Beim Makroverfahren genugt es, wenn ein Tiegel von 10 g Gewicht auf 0,2 mg gewogen wird, die Mikroanalyse verlangt, daß ein halb so schwerer Tiegel wenn moglich auf 0,002 mg konstant sei, das Verhaltnis ist also im ersten Fall 2×10^{-5}, im zweiten Fall 5×10^{-7}, Man darf auch nie vergessen, daß gerade beim quantitativen Arbeiten die individuellen Eigentumlichkeiten der Stoffe hervorragend zur Geltung kommen

[125a] Worauf z B gelegentlich auch Strebinger hinwies Osterr Ch-Z (1918) 71 — Vgl hierzu J Donau, daselbst 137

[126] Uber die fur die Entwicklung der quantitativen Mikroanalyse immerhin nicht ganz belanglose Geschichte der Einfuhrung dieses Instruments bin ich hinsichtlich seines Werdeganges in der Lage, folgendes festzustellen Im Jahre 1906 lieferte mir Kuhlmann das damals in seiner Preisliste als „Probierwage" bezeichnete Instrument Nr 19b mit einem Wagebereich bis zu 20 g und einer konstanten Empfindlichkeit von 0,01 mg fur den Teilstrich der Zungenskala Prof Pregl, der die Wage im Jahre 1909 oder 1910 bei mir sah, erkannte offenbar sofort ihre Eignung fur die Zwecke der quantitativen organischen Mikroanalyse, setzte sich mit Kuhlmann in Verbindung und brachte bald darauf einige Abanderungen an der Wage an Seither heißt sie haufig die „Mikrowage nach Pregl Es ist ein hervorragendes Verdienst Pregls, beim Gebrauch der Wage gefunden zu haben daß sie nicht nur wie ursprunglich vereinbart, ein Hundertstel-, sondern bei sachgemaßer Behandlung auch etwa ein Tausendstelmilligramm angibt bzw bis auf diesen Betrag konstante Wagungen erlaubt Die gelegentlich verbreitete Meinung, daß die „Probierwage' eine wesentlich geringere Leistungsfahigkeit aufweise als die ‚Mikrowage nach Pregl ist unrichtig wie z B aus Pregls erster Darstellung (Abderhalden Biochem A-M Bd V S 1307, Berlin und Wien 1912) hervorgeht wobei von dem Instrument Nr 19b gesagt wird „Durch Schatzung von Bruchteilen bei Beobachtung einer Reihe von Umkehrpunkten wird es mit diesem Instrument sogar moglich, Wagungen mit einer Genauigkeit von $\pm$ $^1/_{1000}$ mg auszufuhren' — Ich habe unter den ahnlichen Instrumenten die Kuhlmannwage herausgegriffen, weil ich sie auf Grund von Erfahrungen die sich uber rund zwei Dezennien erstrecken, empfehlen kann und weil sie unter den Mikrowagen die großte Verbreitung besitzt Doch bauen auch andere Firmen ahnliche Wagen, wir erwahnen z B Sartorius-Gottingen Bunge-Hamburg, P Stuckrath-Friedenau b Berlin, Starke & Kammerer-Wien, Nemetz-Wien Uber die Wage von Longue vgl Pregl-Welter, La Mikro-Analyse Organique Quantitative, Paris 1923 — Uber Erfahrungen mit der Sartoriuswage s z B Ad Thiessen, Mch II (1924) 1 Uber die F Holtzsche Ultrawage s B **58** (1925) 266, 961, 1924, Ch-Z 1925 Nr 130

§ 22. Die mikrochemische Wage von Wilhelm H. F. Kuhlmann.

I

Die Wage[127] (Abb 40) besitzt einen etwas über 20 g schweren, massiven Messingbalken von 70 mm Länge, dessen Oberkante mit den für den Reiter nötigen Einkerbungen versehen ist, der Balken spielt auf Steinschneiden und ebenen Lagern Die Empfindlichkeit ist bis zur Maximalbelastung von 20 g praktisch konstant Die Spitze des Zeigers, sowie eine kleine Skala werden mittels eines vergrößernden Zylinderspiegels betrachtet

Das Reiterlineal besitzt im ganzen nur 100 Kerben, da der Reiter 5 mg wiegt, muß die Einrichtung so getroffen sein, daß

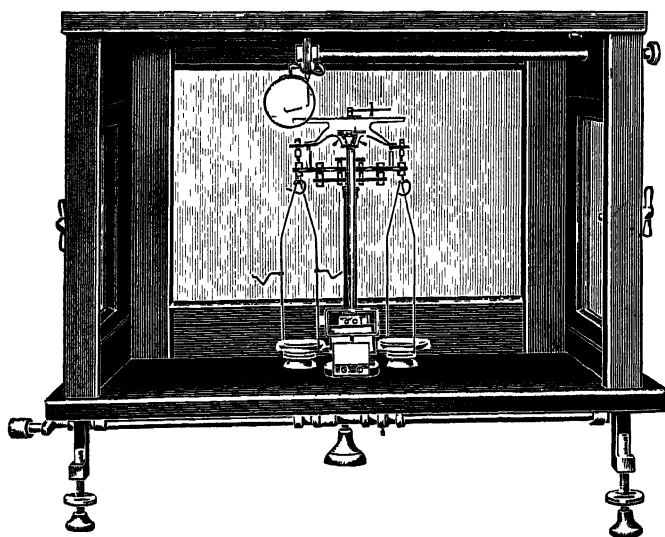



Abb 40 Kuhlmannwage 1 5

die Wage auf Null einspielt, wenn der Reiter in der ersten Kerbe links sitzt Dagegen entspricht sein Gewicht zehn Milligrammen, wenn er den Platz in der letzten Kerbe rechts einnimmt Um das Aufsetzen des Reiters zu erleichtern, hat Pregl eine (für den Kurzsichtigen entbehrliche) Lupe an der Reiterverschiebung anbringen lassen, damit der Reiter sicher die tiefste Stelle der Kerbe einnimmt, gibt man ihm nach dem Aufsetzen auf das Lineal mittels der Reiterverschiebung wiederholt einen leichten Stoß, so daß er jedesmal einen Augenblick pendelt Das Lineal ist mit Ziffern von 1—10 versehen, welche ganze Milligramme bedeuten Aus der Stellung des Reiters ist also die dritte und vierte Gramm-

[127] Bezugsquelle Wilh H F Kuhlmann, Hamburg, Steilshoperstr 103

dezimale abzulesen Die funfte ergibt sich aus dem Ausschlag unmittelbar, die sechste wird geschatzt Kuhlmann justiert die Wage so, daß die Ausschlagsdifferenz fur ein Zehntelmilligramm 10 Teilstrichen der (gespiegelten) Zeigerskala entspricht Wenn also der Zeiger rechts bis 4,9, links bis 2,6 ausschlagt, so ist die Schale links, wo sich das Wagegut befindet, um 2,3 Hundertstelmilligramme schwerer Steht hierbei der Reiter auf dem Strich 5,8, so betragt das Gewicht in Milligrammen

5,823

Es empfiehlt sich bei genauen Wagungen den Reiter dann noch um einen Zahn nach rechts, also in unserem Fall auf die Kerbe 5,9, zu verschieben, der Ausschlag soll in diesem Falle so sein, daß sich eine Ausschlagsdifferenz von 7,7 Hundertstelmilligramm im entgegengesetzten Sinne ergibt Trifft dies nicht zu, so nimmt man das Mittel aus den beiden Ablesungen[128] Die ubrigen Gewichte werden wie bei den gebrauchlichen Analysenwagen berucksichtigt

Zu beachten ist noch folgendes Wenn die Arretierungsvorrichtung der Wage ausgelost (nach ruckwarts gedreht) wird, so werden zuerst bloß die Schalen frei Kommen sie dabei, wie dies in der Regel zutreffen wird, ins Pendeln, so arretiert man neuerdings und wiederholt dieses Spiel so lange, bis die Schalen auf das Senken der Arretierungsstifte uberhaupt so gut wie nicht mehr reagieren Dann erst dreht man die Arretierungskurbel vorsichtig so lange, bis Gehange und Balken frei werden und die Arretierungswelle nicht mehr weiter gedreht werden kann Man bekommt bald ein Gefuhl dafur, wie schnell man drehen muß, damit der Balken nur kleine Schwingungen vollfuhrt Die ersten Schwingungen, die sich nach dem Freimachen einstellen, sind oft nicht ganz regelmaßig, sie werden daher nicht beachtet, dagegen wird die 5 und 6, oder besser die 5, 6 und 7 Schwingung abgelesen, und zwar nach Pregl am zweckmaßigsten so, das man die Zehntelintervalle (d h die Tausendstelmilligramme) als Einheit betrachtet Wenn also der Ausschlag, wie oben angegeben, 4 9 Teile nach rechts betragt, so merkt (oder notiert) man sich die Zahl „49", bei der nachsten Schwingung die Zahl „26" Gewohnlich wird der folgende (siebente) Ausschlag nicht mehr „49", sondern vielleicht „48" oder „47" sein Man nimmt dann das Mittel aus dem

---

[128] Ist eine Wage schon lange im Gebrauch so kann es wohl vorkommen, daß ein Teilstrich am Reiterlineal nicht mehr 10 Teilstrichen Ausschlagsdifferenz entspricht Es stehen dann zur Behebung dieser Unstimmigkeit zwei Wege offen entweder man bestimmt das in Rede stehende Verhaltnis durch eine Reihe von Ablesungen, aus denen man das Mittel nimmt, und legt fur die Ausschlagsdifferenzen von 1 bis z B 87 eine Tabelle an, die den Werten von 1 bis 100 Tausendstelmilligrammen entspricht, oder man verandert die Empfindlichkeit durch Drehen der Schwerpunktsschraube Ich ziehe den ersteren Weg vor Noch besser ist es naturlich, die Schneiden nachschleifen zu lassen

fünften und siebenten Ausschlag und die Differenz ist dann natürlich nicht „23“ sondern „22“. Diese Rechnungen sind so einfach, daß man sich schnell daran gewöhnt, sie im Kopfe zu machen, während die Wage schwingt. Wir brauchen nicht hinzuzufügen, daß „Ausschlagsdifferenz“ nicht identisch ist mit „Nullpunktsverschiebung“, diese ist selbstverständlich die Hälfte von jener, wird aber hier nicht weiter berücksichtigt.

Daß Ausschläge, welche nach derselben Seite hin erfolgen, zu addieren sind, versteht sich.

Es ist nicht zweckmäßig, die Wage allzu große Schwingungen machen zu lassen.

Bei sorgfältigem Arbeiten wird der Unterschied zweier aufeinanderfolgender Wägungen nicht größer als 0,002 mg (= 2 μg) sein.[129]

II.

Aufstellung und Behandlung der Wage. Die Wage soll auf einer Marmorplatte stehen, die z. B. unter Vermittlung einer Zwischenlage von Bleiblech auf eingemauerten, eisernen Wandkonsolen ruht.

Um die Wage gegen zufällige Verschiebungen zu schützen, lasse ich in der Nähe der Mitte der Bodenplatte unter oder an dem Lager der Arretierungswelle einen Haken anbringen, in dem ein zweiter Haken eingreift, der das obere Ende einer Messingstange bildet, die durch eine Bohrung der Marmorkonsolplatte hindurchgeht und die am anderen Ende mit einer Schraubenmutter und einer Feder versehen ist. Die Abb. 41 zeigt diese einfache Vorrichtung (die auch bei den gewöhnlichen kleinen Analysenwagen gute Dienste leistet) in Vorderansicht bzw. Durchschnitt in $^1/_4$ natürlicher Größe. B und B′ sind die Lager der Arretierungswelle, GG′ stellt die Bodenplatte des Gehäuses, CC′ die Marmorkonsolplatte vor.

Vor der Aufstellung und auch im Gebrauch ist die Wage (z. B. einmal im Semester) einer gründlichen Reinigung zu unterziehen, diese hat namentlich dann Platz zu greifen, wenn die Arretierungskontakte kleben, d. h. die Wage beim Freimachen nicht zu schwingen anfängt.[130] Das wichtigste ist die Reinigung der erwähnten Kontakte, der Schneiden und der Lager. Sie erfolgt

---

[129] Daraus ist nicht zu folgern, daß man mit der Wage in der Lage sei, das Gewicht eines beliebigen Körpers tatsächlich auf 0,002 : 20 000 = 10^{-7} genau zu bestimmen, denn erstens sind die Gewichte nur auf höchstens 1—2 Hundertstelmilligramm genau (ändern sich auch mit der Zeit ein wenig) und zweitens ist die Oberfläche vieler Körper ständigen Veränderungen ausgesetzt und daher kaum genau reproduzierbar. Endlich pflegen bei den gewöhnlichen Wägungen die Schwankungen von Luftdruck und Temperatur nicht berücksichtigt zu werden, was indes u. U. durchaus notwendig ist. Dies alles ändert nichts an der Richtigkeit des Satzes, der der Anwendung der Wage zugrunde liegt: daß nämlich die Genauigkeit der notwendigen Differenzwägungen mit den Forderungen des Zentigramm- und Milligrammverfahrens im allgemeinen in Einklang steht.

[130] Privatmitteilungen Dr. h. c. Kuhlmanns, vgl. auch dessen Gebrauchsanweisung, teilweise nach Pregl, O. A.

durch Abreiben mit kleinen Rehlederlappchen, die man mittels einer guten Elfenbeinpinzette so faßt, daß nur das Leder mit den Achatflächen in Berührung kommt. Die Arbeit wird mit einer guten Lupe kontrolliert, wobei namentlich auf jede Art von Staubteilchen zu achten ist, die an einer Schneide oder an der Zeigerspitze kleben können. Bei sorgfältiger Betrachtung der Planlager wird man mit der Lupe öfter eine feine Linie wahrnehmen, die der Schneide entspricht. In diesem Fall sind diese sowohl wie auch das Lager so lange vorsichtig abzureiben, bis die Linie völlig verschwunden ist. Nur dann kann auf eine entsprechende Konstanz der Ruhelage gerechnet werden. Balken, Reiterlineal, Gehänge werden außerdem abgepinselt, die Schalen und Bügel mit einem größeren Rehlederlappen abgewischt. Den Balken selbst berührt man möglichst nicht mit den Fingern, man faßt ihn vielmehr stets am oberen Teil der Zunge mittels Rehleder an, auf

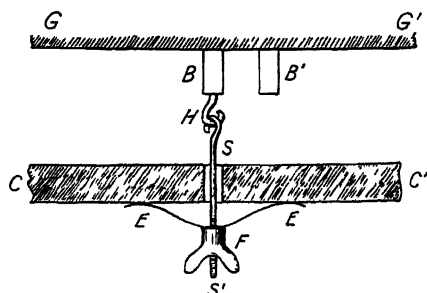



Abb. 41. Fixierung der analytischen Wage auf der Konsolplatte.

die Spitze der letzteren ist besonders zu achten. Wer zu feuchten Fingern neigt, tut gut, sich während der gedachten Manipulationen öfter die Hände zu waschen.

Vor der Zusammenstellung kontrolliert man das Funktionieren der Arretierungsvorrichtung, entfernt etwa vorhandenen Staub und fettet ihre Lager, wenn nötig, mit einer Spur Uhrmacheröl ein. Hierauf wird die Arretierung gehoben und der Balken aufgelegt, der natürlich, weil der Reiter fehlt, nach rechts umkippt. Indem man mittels eines Pinsels einen leichten Druck auf die linke Seite der Zunge ausübt, bringt man den Balken zum Umkippen nach links. Während er sich in dieser Lage befindet, hängt man das linke Gehänge ein. Man läßt mit dem Druck vorsichtig nach, der Balken kommt nun in die horizontale Lage. Hierauf hängt man das rechte Gehänge ein. Darauf folgt das Einhängen der Schalen. Sehr bequem lassen sich diese Arbeiten vornehmen, wenn das ganze Glasgehäuse von der Grundplatte abgehoben werden kann, eine Einrichtung, die **Kuhlmann** auf Wunsch besorgt. Die Wage wird ferner unter Beobachtung des Senkels

horizontal gestellt, an der Konsolplatte befestigt (s. o.) und in bezug auf das Funktionieren der Arretierung geprüft. Auch kann jetzt schon festgestellt werden, ob der Zeiger nach dem Aufsetzen des Reiters annähernd auf Null einspielt. Ist dies nicht der Fall, so kann die Fahnenschraube vorsichtig mittels der Elfenbeinpinzette betätigt werden.

Die Wage wird nun zum Temperaturausgleich einige Stunden bei offenen Türen sich selbst überlassen (Felgentraeger, s. u.).

Hierauf werden alle Fenster geschlossen, die linke Hand erfaßt die Arretierungskurbel links, die rechte legt man symmetrisch dazu an die Seite des Gehäuses, um dessen Temperatur möglichst gleichförmig zu beeinflussen. Wird jetzt entarretiert, so wird der Balken im allgemeinen eine um ein paar Hundertstelmilligramme andere Ruhelage einnehmen als vorher. Ist die Abweichung größer, so muß mit der Fahnenschraube manipuliert und danach neuerdings einige Zeit gewartet werden. Meist wird dies nicht der Fall sein, und man kann dann die Einstellung der Wage — während sie schwingt — mittels einer der Fußschrauben auf „Null" bringen. Dieses letztere von Pregl empfohlene Verfahren ist wohl physikalisch nicht ganz einwandfrei, aber praktisch zulässig und jedenfalls äußerst bequem.

Ein gutes normales Auge kann die Ablesung ohne weiteren Behelf vornehmen und lernt namentlich die Intervalle (Tausendstelmilligramme) bald schätzen. Für ein kurzsichtiges (und nicht völlig korrigiertes) Auge ist die Anwendung einer „Fernrohrlupe"[131] sehr zu empfehlen. Man braucht dann nicht zu fürchten, daß die vom Kopf des Beobachters ausgehenden Wärmestrahlen die Ablesung nennenswert beeinflussen.

Weiters überzeugt man sich von der Gleichheit der beiden Balkenarme, die in der Regel vorhanden sein wird. Man verbindet damit die Prüfung auf die Empfindlichkeit bei der Maximalbelastung von 20 g. Ist die Wage nicht gleicharmig, so notiert man das Verhältnis der Balkenarme, um es in den wenigen Fällen berücksichtigen zu können, wo dies notwendig ist.

Als nächste Übung empfehle ich die Eichung der Zentigrammstücke des Gewichtsatzes. (Die übrigen Gewichte werden fast nur zu Tarierzwecken benötigt und brauchen deshalb, wenn nicht besondere Gründe vorliegen, gar nicht sehr genau justiert zu sein.) Da man den Reiter am häufigsten benutzt, bezieht man die Zentigrammgewichte auf ihn als Einheit in dem Sinne, daß man sein Gewicht genau gleich 5 Milligrammen annimmt. Natürlich stellt man die betreffenden Zahlen in einer kleinen Tabelle zusammen.

---

[131] S. z. B. die Druckschrift „Med 9" von Carl Zeiss, Jena. Bei sehr guter Beleuchtung ist evtl. der „Stereoaufsatz" S. 16 als Lupe verwendbar.

Bei den Wagungen von Tiegeln, Absorptionsapparaten usw benutzt Pregl Tarierflaschchen (die zugleich mit der Wage bezogen werden konnen), in die er Schrotkorner einfullt Uber die Einzelheiten des Verfahrens vergleiche Pregls Werk[132] oder mein Praktikum[133] Zweckmaßig ist es, ein zweites (evtl drittes) Zentigrammstuck anzufertigen[134], damit man beim Ubergang von z B 4,59 auf 4,60 g die Fehler des Gewichtsatzes ausschaltet Ich bevorzuge Tarierstucke, die dem zu wagenden Objekt moglichst an Gestalt und Material gleichen, also z B einen Porzellantiegel als Tara fur den Porzellanarbeitstiegel usw Ist die Tara zu schwer, so kann sie durch Abschleifen leicht auf das entsprechende, etwa um 1—2 mg kleinere Gewicht gebracht werden Tariergerate und Gewichte bewahrt man am besten im Waggehause auf

Vor der Wagung wird das Gehause wieder 5—15 Minuten lang „geluftet", wie oben angegeben, dann wird die Nullage kontrolliert und, wenn notig, die Wage durch Betatigung der Fußschrauben bei schwingendem Balken zum genauen Einspielen gebracht

Hierauf wird gewogen und hernach evtl nochmals die Nullage ermittelt

Alle Objekte, die gewogen werden sollen, mussen die Temperatur des Gehausraumes angenommen haben, man laßt sie, wenn sie gegluht worden sind, zunachst im Laboratorium abkuhlen, z B einen Tiegel auf dem Kupferblock usw, dann aber bringt man sie je nach ihren Dimensionen auf 5 bis 20 Minuten in die Nahe der Wage und schließlich 5—10 Minuten lang in das Innere des Gehauses Die Objekte werden niemals mit der Hand, sondern stets mittels Pinzetten, Drahtklemmen u dgl angefaßt Glasgefaße (Absorptionsapparate, Mikrobecher) werden erst mit feuchtem Flanell, dann mit zwei trockenen Rehlederlappen abgewischt, „bis man das Gefuhl des leichten Darubergleitens hat", und dann auf einem Drahtgestell oder dergleichen (Federstiel- und Bleistifttrager) 15 Minuten sich selbst uberlassen Auf solche Weise erzielt Pregl eine stets reproduzierbare Wasserhaut[135]

Der Innenraum der Wage wird nicht getrocknet, wohl aber ist das Einbringen eines nußgroßen Stuckchens Pechblende nutzlich, damit sich elektrische Ladungen leichter ausgleichen Das Luften wird am einfachsten so besorgt, daß man die Gehausetturen in der Zeit zwischen den Wagungen uberhaupt offen laßt

Hier konnte noch folgendes eingeschaltet werden

---

[132] S 17

[133] S 53, abgedruckt aus Pregl, O A

[134] Pregl empfiehlt u a auch Aluminiumtarierstucke von etwa 5 mg Gewicht, O M 17

[135] Naheres uber die Behandlung der Absorptionsapparate ist aus dem oft zitierten Preglschen Werk zu entnehmen Diese Methode, Glasgefaße zur Wagung vorzubereiten, ruhrt im Prinzip bekanntlich von Wi Ostwald her S dessen Physicochemische Messungen S 111 (Leipzig 1893), oder spatere Auflagen

a) Kleine, dünnwandige Porzellantiegel[136] von 0,5—10 cm^3 Inhalt verändern das Gewicht bei wiederholtem Ausglühen im Bunsenbrenner oder in der elektrischen Muffel nicht merklich. Die Tiegel werden nach dem Glühen, wie oben angegeben, abkühlen gelassen. Bei den größeren, gegen 10 g schweren Tiegeln ist die Tiegeltara (s. o.) der Schrotttara unbedingt vorzuziehen, auch muß man für eine möglichst konstante Temperatur im Wägzimmer (Gasheizung!) sorgen. Ihre Ablesung erfolgt mittels eines im Waggehäuse angebrachten, $^1/_5$—$^1/_{10}{}^0$ C angebenden Thermometers[136a].

b) Platintiegel von etwa 1 cm^3 Inhalt werden behufs Reinigung jedesmal mit Salpetersäure 1 : 1 gekocht, gewaschen und geglüht, bis die Flamme nicht mehr gelb leuchtet. Sie werden dabei fast jedesmal um eine Spur leichter. Die Tiegel können schon nach 5 Minuten gewogen werden, wenn man sie je 2 Minuten auf dem Kupferblock und 1 Minute im Gehäuse verweilen läßt[136b].

III.

Über das Wägzimmer ist zu sagen, daß dessen Fenster nach Norden gelegen sein sollen, damit die Wage nie von Sonnenstrahlen getroffen werden kann, ebenso ist die Nähe von Öfen, Flammen und elektrischen Lampen zu vermeiden. Als künstliche Lichtquelle empfiehlt Pregl Deckenlampen (Halbwattlampen von 600 Normalkerzen). Ist die Skala nicht genügend hell, so stellt man seitlich ein kleines Spiegelchen auf. Stört die Nähe der Wand, so bringt man nach Felgentraeger[137] zwischen ihr und dem Gehäuse ein dickes Aluminiumblech an. Wird die Wage nicht gebraucht, so dreht man die Arretierungskurbel so um, daß der Griff unter die Bodenplatte der Wage zu stehen kommt. Die Wage kann dann bei zufälliger Berührung der Kurbel nicht entarretiert werden.

Wird die Wage längere Zeit nicht benutzt, so bedeckt man sie mit einem engmaschigen Tuch oder einem Pappendeckelschutzkasten, letzterer ist einige Stunden vor Benutzung der Wage zu entfernen.

Auf die sehr schnell arbeitenden Torsionsfederwagen von Hartmann und Braun und auf meine Projektionsfederwage sei an dieser Stelle verwiesen[138].

---

[136] Z. B. von der Staatl. Porzellanmanufaktur Berlin, Wegelystr.

[136a] Unveröffentlichte Beobachtungen des Hrn. Ing. Erich Schwarz.

[136b] Über die Gewichtskonstanz von Platingeräten s. Methoden S. 273.

[137] Felgentraeger, Theorie usw. der feineren Hebelwage, Leipzig und Berlin 1907. Auch das Werkchen „Scheel, Grundlagen d. prakt. Metronomie", Braunschweig 1911, sei an dieser Stelle empfohlen. S. ferner J. J. Manley, Veränderungen des Temperaturkoeffizienten einer Präzisionswage, Proc. Roy. Soc. A. **86** (1912) 591.

[138] Methoden 252, 255.

§ 23. Das Trocknen.

Mikroexsiccatoren und Trockenschranke

1 Beim Arbeiten mit sehr kleinen Objekten, z B den Donauschen Schalchen, benutzt man ein Canadabalsamglas als Hand- (Dosen-) Exsiccator[139] Im unteren Teil befindet sich das Trockenmittel, z B eine Stange Atzkali und einige Stucke gebrannten Kalks (nur diese mussen ofter erneuert werden), der obere Teil enthalt z B ein Silberdrahtnetz, das man ab und zu schwach ausgluht

2 Fur großere Gefaße wird der gewohnliche Dosenexsiccator benutzt, damit sie sich moglichst schnell abkuhlen, bringt man einen Kupferblock (Platte von 1 cm Hohe und 2 × 2 cm Basis) in den Trockenraum (Ein ebensolches aber kleineres Block-

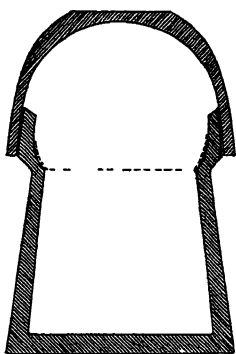



Abb 42 Mikro-Exsiccator (2/3 der naturl Große)

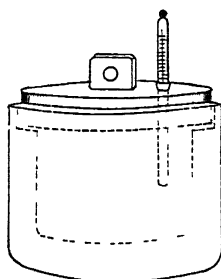



Abb 43 Kleiner Stahlerscher Block (Block in naturl, Thermometer in halber Große)

chen, etwa von der Große eines Markstucks, steht z B vor der Skala in der Kuhlmannwage, ein drittes, gewohnlicher Große, neben derselben)

3 Als Rohrenexsiccator, z B zum Trocknen von Substanzen, die sich im Verbrennungsschiffchen befinden, benutzt Pregl einen Apparat, auf dessen Beschreibung verwiesen wird[140] Zu etwa notwendiger Erhitzung dient der „Regenerierungsblock desselben Autors[141]

4 In den meisten Fallen wird man mit den ublichen Trockenschranken auskommen, ubrigens laßt sich eine einfache Trocken-

---

[139] Donau, M 36 (1915) 385

[140] H Lieb, Mikroelementaranalyse, Abderhalden Biolog Arbeitsmethoden I, 3, 351 oder Pregl, O M 72, abgedruckt Praktikum S 56 — Uber eine ahnliche Vorrichtung vgl Bouillot, C 1923, II, 1170

[141] Pregl, O M 73, Praktikum l c

vorrichtung improvisieren, indem man eine Proberohre in einen etwa 100 cm³ fassenden Kolben einsenkt, der am Asbestdrahtnetz erhitzt werden kann Im Proberohrchen stecken mittels eines dreifach gebohrten Korks ein Thermometer und ein Knierohr, durch das man getrocknete Luft einleitet, ein zweites ermoglicht den Austritt der feuchten Luft Tiegel, Fallungsschalchen und dergleichen werden entweder an einem Haken aufgehangt, den man in der Nahe der Thermometerkugel anbringt oder auf ein Drahtnetz oder dergleichen aufgelegt (J Donau)

5 Bequem ist auch ein Stahlerscher Block, der naturlich in kleineren Dimensionen ausgefuhrt werden kann Vergleiche die Abbildung 43, die nur insofern einer Erlauterung bedarf, als das eingezeichnete Thermometer ein sog kurzes Thermometer ist Es ist namlich nur von 5 zu 5 Grade geteilt und infolgedessen, obwohl es bis 360° reicht, nur 8 cm lang Solche Thermometer sind fur viele Zwecke ausreichend genau und dabei sehr handlich

Uber das Trocknen bei Gluhtemperatur ist hauptsachlich zu sagen, daß man die Platingefaßchen kaum je direkt mit der Flamme erhitzt, sondern in der Regel auf einer passenden Unterlage, als welche sich gewohnliche Porzellantiegel, deren Deckel oder Quarzgutuhrglaser von etwa 5 cm Durchmesser besonders eignen

6 Auf die von Pregl[142] angegebenen Wageglaschen sei verwiesen

§ 24. Über Rückstandsbestimmungen.

1 Unter Ruckstandsbestimmungen verstehen wir Bestimmungen, bei denen eine gegebene Substanz durch irgendwelche Prozesse ohne Wechsel des Gefaßes und ohne Wasch- oder Filtrieroperationen in eine zweite einheitliche Substanz ubergefuhrt wird Derartige Bestimmungen sind die einfachsten und infolgedessen im allgemeinen die genauesten Analysen, auch erfordern sie unter gunstigen Umstanden außer dem Tarieren des Arbeitsgefaßes nur noch zwei Wagungen Man kann also auch von einer „Methode der drei Wagungen" sprechen Die ersten derartigen Mikroanalysen haben wohl W Nernst und E H Riesenfeld ausgefuhrt, spater haben sich namentlich O Brill und der Verfasser mit dem Gebiet beschaftigt Literatur hieruber Methoden S 181, daselbst auch (z B S 268) Angaben uber Ruckstandsbestimmungen mit 12—90 μg Substanz

Besonders einfach gestalten sich die Ruckstandsbestimmungen z B bei den organischen Edelmetallsalzen, wie Chloroplatinaten, ferner bei Chromaten organischer Basen, bei Kupfersalzen organischer Sauren usw Bei manchen Metallverbindungen ist auf ihre

[142] Pregl, O M 70, 105, Praktikum S 58, 59

Fluchtigkeit Rucksicht zu nehmen (valeriansaures Kupfer und andere Kupferverbindungen[143], Dimethylglyoxim-Nickel[144], Platinchlorid[145]

Zu den Bestimmungen verwendet man a) Porzellantiegel von 0,5—2 cm^3 Inhalt, b) Platintiegel von etwa 1 cm^3 Inhalt, c) die nach dem Verfahren von J Donau (S 94) hergestellten Bugelschalchen aus Platinfolie, d) die in der Mikroelementaranalyse benutzten Platinschiffchen Die unter c) und d) genannten Gefaße gestatten wegen ihrer raschen Abkuhlung das schnellste Arbeiten, nur muß man sich vor ihrer Anwendung (etwa durch einen qualitativen Versuch) uberzeugen, daß bei der betreffenden Reaktion kein Uberschaumen erfolgt Wesentlich langsamer kuhlen schon

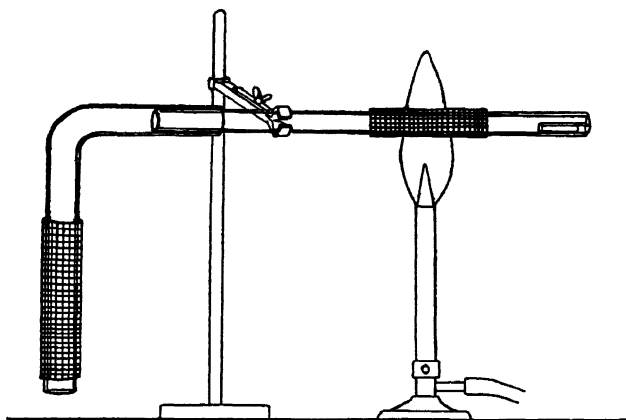



Abb 44 Pregls Mikromuffel

die unter b) genannten Tiegel aus, deren Gewicht etwa 2 g betragt, und am langsamsten arbeiten Porzellantiegel, deren vollige Gewichtskonstanz erst nach etwa einer halben Stunde eintritt (vgl S 79, 80)

Fur das Arbeiten mit den Gefaßen a und b empfiehlt Pregl[146] einige Vorsichtsmaßregeln, auf die verwiesen sei[147]

Chromsalze gluht Pregl stets im Porzellantiegel dagegen habe ich Quecksilberchromat unzahlige Male in Donauschen Schalchen erhitzt[148], ohne mehr als eine leichte Anlauffarbe an der Stelle zu bemerken wo sich das Salz im Tiegel befunden hatte

---

[143] Vgl insbesondere H Meyer, O A, 341 ff

[144] Tchugaeff, Z anorg Ch 46 (1905) 144

[145] Langer und Viktor Meyer, Pyrochem Untersuchungen, Braunschweig 1885

[146] Pregl, O M 160, Praktikum 60 E Suschnig hat in meinem Laboratorium manchmal (namentlich bei Bestimmung von Rubidium und Caesium) Schwierigkeiten gehabt, die letzten Reste von Pyrosulfat mittels Ammoncarbonat zu entfernen Dagegen gab Zusatz von einem Tropfen konz Ammoniak und von einer Spur Alkohol gute Resultate M 42 (1921) 401

[147] Vgl auch Fresenius, Quant Analyse, I, 81 (Braunschweig 1903)

[148] Methoden 232, 268, 277

2 Zum Erhitzen der Glühschiffchen benutzt Pregl eine Glasröhre, seine sog „Mikromuffel“[149]

Die Abb 44 macht eine genaue Beschreibung entbehrlich Das horizontale Rohr ist ein Jenaer Verbrennungsrohr von 10 mm äußerem Durchmesser, das winkelig gebogene ist 15 mm stark Um den notwendigen heißen Luftstrom zu erzeugen, erhitzt man letzteres mittels eines liegenden Bunsenbrenners an der Stelle, wo es mit Drahtnetz umwickelt ist Das Abrauchen der im Schiffchen befindlichen, mit Schwefelsäure versetzten Probe (z B von organischem Kaliumsalz) dauert etwa 6 Minuten

3 Auf die „Halbmikromethode“ der Extraktbestimmung nach A C Röttinger sei aufmerksam gemacht[149a]

§ 25. Behandlung der Niederschläge.

Bei der Behandlung der Niederschläge haben die verschiedensten Makroverfahren als Vorbild gedient In der letzten Zeit haben wir die Methoden bevorzugt, bei denen das Fällungsgefäß mit dem Niederschlag gewogen wird Man erspart hierbei das quantitative Überführen des Niederschlages und bringt (wenigstens in den meisten Fällen) damit auch die „Methode der drei Wägungen“ (S 82) zur Anwendung Nach mancherlei anderen Versuchen[150] hat es sich als einfach und zweckmäßig herausgestellt, ein kleines Tauchfilter[151], das wir „Saugstäbchen“ nennen, mit dem Fällungsgefäß mitzuwägen Dieses Verfahren arbeitet so rasch und genau, daß mir die meisten anderen Methoden entbehrlich erscheinen Damit soll natürlich nicht gesagt sein, daß man z B mittels der Preglschen Filtriermethoden nicht auch ausgezeichnete Resultate erzielen könne Über diese letzteren Methoden ist in des genannten Verfassers Organ Mikroanalyse nachzulesen Über einige Abänderungen vergl die Literatur[152] Von den älteren Methoden wird nur eine einzige beschrieben, die Dr Donau in meinem Institut ausgearbeitet und die sich in sehr vielen Fällen als brauchbar erwiesen hat

Das Arbeiten mit dem Saugstäbchen.

1 Die Apparatur ist grundsätzlich dieselbe, ob man den Niederschlag bei etwas über 100⁰ oder bei Glühhitze trocknet

---

149 Pregl, O M 162 und Mch II (1924) 75, Praktikum S 61

149a Österr Ch-Z **29** (1926) 1

150 M **34** (1913) 553, E Gärtner, M **41** (1920) 477

151 Stähler-Tiede-Richter, I, 680, Leipzig 1913 Vgl auch H Carmichael, Fr **10** (1871) 82

152 Wintersteiner, Mch II (1924) 14, v Szent-Györgyi, C 1923, IV, 389, Strebinger, Österr Ch-Z **21** (1918) 71, 72, 74, Mch I (1923) 58, O Wagner, Z ang Ch **36** (1923) 494, P H Prausnitz, Ch-Z **48** (1924) 109, Pollak, Mch II (1924) 189

Nur benutzt man im ersten Fall vorwiegend Gerate aus (widerstandsfahigem) Glas, im letzten Falle Porzellan-, Quarz- oder Platingerate Die ersteren kann man sich leicht selbst herstellen, fur die letzteren folgen unten die notwendigen Winke

a) Der Niederschlag wird nicht gegluht, sondern bei z B 140° getrocknet (Beispiel Chlorsilber)

Die Apparatur besteht in diesem Falle aus

α) Dem Mikrobecher (Abb 45a), der aus einer Proberohre aus Schottschem Gerateglas hergestellt wird, Gewicht 2—3 g Inhalt 5—10 cm³

β) Einem hohlen Glasstopfen b mit zartem Stiel, Gewicht 1—1½ g Der Stopfen braucht nicht eingeschliffen zu sein, er ist uberhaupt entbehrlich, falls nicht hygroskopische Substanzen in Betracht kommen

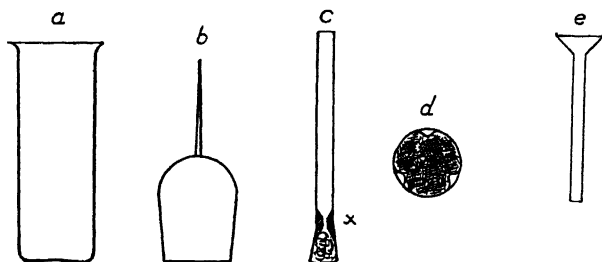



Abb 45 Mikrobecher und Saugstabchen, ⅔ der naturlichen Große

γ) Einem „Stabchen" c, das zur Filtration dient Gewicht etwa 1 g Dieses Stabchen kann leicht vor der Lampe hergestellt werden Man laßt zu diesem Zwecke ein Rohrchen von 2 mm Lumen und ½ mm Wandstarke zuerst an der Stelle x auf ½ mm zusammenfallen, erweitert dann das kurze Ende ein wenig, steckt daselbst evtl einen Platinpfropfen mit Stiel hinein und bringt hernach mittels einer Pinzette zuerst groben, dann feinen Goochtiegelasbest[152a] in die trichterartige Erweiterung Hierauf wird das Rohrchen in die Saugvorrichtung gebracht und unter maßigem Saugen mit einer Aufschlemmung von Asbest, die man wiederholt aufgießt, zu einem guten Filter gestaltet Man trocknet uber einem Zundflammchen und stulpt schließlich in einer kleinen Ge-

[152a] Bisher wurde mit bestem Erfolg „chemisch reiner Asbest" von Hugershoff, Leipzig, benutzt, bei den winzigen Mengen die zur Herstellung eines Stabchens erforderlich sind durften auch andere Sorten befriedigen Ich erwahne dies, weil mir Prof Pregl kurzlich mitteilte, daß es jetzt sehr schwer sei, Asbest zu erhalten, der bei der Verwendung im Filterrohrchen konstantes Gewicht zeige Fur das hier besprochene Verfahren ist dies kaum von Belang, da die notwendige Asbestmenge beim Filterrohrchen vielleicht 10—20mal so groß ist wie beim Stabchen

blaseflamme den unteren Rand einige Male nach innen um. Vgl. Abb. 45 d, welche die vergrößerte Ansicht des Filterbodens von unten zeigt.

Stäbchen und Mikrobecher werden hierauf in der von Pregl empfohlenen Weise zuerst mittels heißer Chromschwefelsäure, Salpetersäure und Wasser gereinigt. D. h. man bringt die Säuremischung in den Becher, setzt das Filtrierstäbchen ein, so daß die Säure den Asbest durchtränkt, und erhitzt 5 Minuten im siedenden Wasserbad. Hernach wird der Becher mit heißem Wasser ausgespült und das Filter an der Pumpe gewaschen, wie unten bei der Niederschlagsbehandlung ersichtlich. Dann erfolgt die Reinigung mit heißer Salpetersäure und Wasser in gleicher Weise. Schließlich wird der Becher eine Zeitlang ausgedampft.

b) Der Niederschlag muß geglüht werden. Die Apparatur ist eine ganz ähnliche, nur benutzt man an Stelle des Mikrobechers einen dünnwandigen Porzellantiegel von etwa 5 cm^3 Fassungsraum. Das Saugstäbchen ist in diesem Fall aus Quarzglas, Platin oder Porzellan herzustellen, evtl. auch bloß aus schwerschmelzbarem Glas[153].

Das Quarzstäbchen wird durch Zusammenschmelzen von zwei Röhrchen im Knallgasgebläse erhalten. Es wird ganz wie das Glasstäbchen mit Asbest beschickt und vorbereitet, das Umbiegen des Randes entfällt[153a].

Platinstäbchen mit Neubauerfilterboden (Abb. 45e) können bei Heraeus in Hanau bezogen werden. Gewicht etwa 2,3 g. Porzellanfilterstäbchen werden von der Staatl. Porzellanmanufaktur Berlin nach meinen Angaben hergestellt. Nach den bisherigen Beobachtungen[153b] bewähren sich derlei Stäbchen sehr. Sie sind chemisch widerstandsfähig, daher gewichtskonstant, filtrieren schnell und halten auch feine Niederschläge zurück.

2. Gebrauch des Stäbchens. a) Wägung. Nach der Reinigung wird das Stäbchen bei einer passenden Temperatur getrocknet. Hierzu benutze ich den gewöhnlichen Trockenschrank, der z. B. im Falle Chlorsilber auf 130 bis 150° eingestellt ist. Damit die etwa von der Reinigung noch vorhandenen Wassertropfen nicht zum Sieden kommen, legt man Becher und Stäbchen zuerst für kurze Zeit in den geöffneten Schrank. Sind die Tropfen verschwunden, so erhitzt man etwa 10 Minuten lang bei geschlossener Tür, läßt abkühlen, setzt evtl. den Stopfen auf und wischt nach S. 79 Stopfen und Becher feucht und trocken ab. Dann bleibt die kleine Apparatur 10 Minuten neben und 5 Minuten in dem Wäggehäuse. Endlich wägt man auf 5 μg genau.

---

[153] Becher aus Quarzglas haben sich wegen der schwer zu erzielenden Gewichtskonstanz bisher nicht bewährt.

[153a] Mit Stäbchen, deren Filterboden aus Quarzfritte besteht, sind Versuche geplant.

[153b] Unveröffentlichte Versuche des Herrn Ing. Erich Schwarz.

Besteht das zu wagende Analysenmaterial aus einzelnen losen Stucken (Krystallen), so kann das Stabchen in den Becher gestellt werden Sonst legt man es z B quer auf den oberen Rand des Bechers, der zu diesem Zweck einen Schnabel oder deren zwei erhalt Hierauf wird wieder auf 5 μg genau gewogen Man legt das Stabchen auf ein sauberes Uhrglas und schreitet zur Auflosung

b) Das Auflosen und Fallen geschieht nach den bei der Makroanalyse erprobten Vorschriften Soll also z B Chlorsilber gefallt werden, so wird die Substanz (Kochsalz) in ein bis zwei Kubikzentimetern Wasser gelost und dann Salpetersaure und Silbernitrat hinzugefugt Der Becher wird auf das Wasserbad gestellt (oder eingehangt) und ofter geschwenkt, bis sich der Niederschlag gut geballt hat Man kann dann leicht beurteilen, ob ein weiterer Tropfen Reagens noch einen Niederschlag hervorbringt

Abb 46 Filtration mittels des Stabchens

c) Das Filtrieren Inzwischen hat man die Asbestschicht des Stabchens mit einem Tropfen Wasser benetzt (damit sicher kein Faserchen beim weiteren Hantieren wegfallt) und hierauf an die Saugvorrichtung P b a (Abb 46), die von einer Retortenklemme gehalten wird, mittels des Schlauches s angeschlossen Soll kalt gewaschen werden, so wird der Becher in eine zweite Klemme eingespannt, die von derselben Stativsaule wie P getragen wird, beim heißen Waschen bleibt der Becher z B auf dem Wasserbad Da das Glas bei langerer Einwirkung immer vom Dampf angegriffen wird, stellt man den Mikrobecher in einen hohen Tiegel oder dergleichen In jedem Fall ist das Stabchen derart in den Becher einzusenken, daß dessen Boden den unteren Rand des Stabchens beruhrt

Im Interesse der Bewegungsfreiheit macht man das Stuck a b nicht zu kurz, 10—12 cm durften meist genugen Bei V ist ein mindestens $^1/_2$ m langer, dunner Schlauch angeschlossen, an dem mit dem Munde oder mit der Wasserstrahlpumpe gesaugt werden kann Zur bequemen Absperrung schiebt man einen Quetschhahn darauf Ist der Niederschlag von der Losung befreit, so spritzt man Waschmittel in den Becher und wiederholt dieses Verfahren nach Bedarf

Soll gepruft werden, ob das Auswaschen vollendet ist, so wird das Auffanggefaß P ausgespult, neuerdings Waschflussigkeit aufgegossen usw

Schließlich werden Becher und Stabchen bei der erforderlichen Temperatur im Trockenschrank getrocknet, nach dem Erkalten

feucht und trocken abgewischt und wie oben gewogen Naturlich kann das Trocknen auch so geschehen, daß man bei passender Temperatur einen Luftstrom durch Stabchen und Becher hindurchsaugt

Das Arbeiten mit Niederschlagen, die gegluht werden mussen, erfolgt ganz analog Wagung und Fallung werden wie gesagt in einem Porzellantiegel vorgenommen, der nicht feucht und trocken abgewischt zu werden braucht, wohl aber ist naturlich fur guten Temperaturausgleich zu sorgen (vgl S 79) Außerordentlich schnell, sauber und genau arbeitet das Platinstabchen

Die Stabchenmethode hat sich bei einer großen Zahl von Bestimmungen bewahrt Im Anfang furchtete ich, daß Asbestfasern in großerer Menge vom Filterboden herabfallen und damit das Filter verschlechtern konnten Es wurde deshalb auf die Asbestlage noch ein kreisrundes Stuck perforierte Platinfolie aufgelegt Diese Vorsichtsmaßregel hat sich bei den Mikrostabchen als unnotig herausgestellt Fur großere Stabchen ist sie empfehlenswert — Als besonderer Vorteil der Stabchenmethode sei hervorgehoben, daß sie geringere Anforderungen an die Geschicklichkeit und Aufmerksamkeit des Arbeitenden stellt, als vielleicht irgendein quantitatives Filtrierverfahren

Die oben erwahnten Preglschen Methoden der Niederschlagsbehandlung dienen hauptsachlich bei der Bestimmung von Halogen- und Sulfation[154]

§ 26. Fortsetzung **Die Donauschen Filter.**

Die Donauschen Filter sind kleine Goochtiegelchen, die man selbst aus Platinfolie herstellt Sie waren ursprunglich zum ausschließlichen

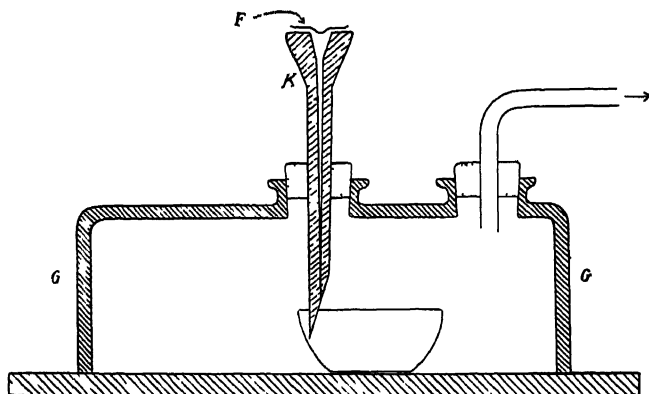



Abb 47 Filtriercapillare mit Absaugeglocke

Arbeiten mit der Nernstschen Mikrowage bestimmt Infolgedessen mußte ihr Gewicht sehr klein gewahlt werden und damit waren den Methoden einige Beschrankungen auferlegt Weil die Donauschen Methoden mit

[154] l c

sehr kleinen und leichten Gefäßen arbeiten, können die Wägungen schnell und mit geringem Aufwand an Vorsichtsmaßregeln ausgeführt werden. Denn da die Gefäße sehr rasch konstantes Gewicht annehmen, hat man nur auf die Unveränderlichkeit der Ruhelage bei der Wage zu achten, bzw. etwaige Änderungen entsprechend zu berücksichtigen. Als nicht zu unterschätzender Vorteil kommt auch der geringe Materialpreis der Gefäße in Betracht[155].

Die Filtriercapillare. Für die weiter zu beschreibenden Methoden benötigt man meine Filtriercapillare[156] Abb. 47 u. 48, ein oben eben

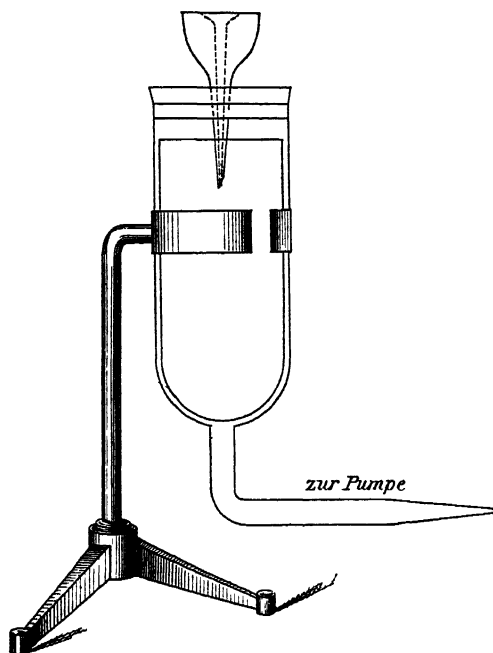



Abb. 48. Filtriercapillare mit Donauscher Absaugevorrichtung.

geschliffenes Glasröhrchen, das in der Abbildung mit einem aufgelegten Papiermikrofilter (kreisrundem Scheibchen mit aufgebogenem eingefettetem

[155] In einer Kritik meines Praktikums (Mikrochemie II [1924] S. 198) wird das Arbeiten mit den Donauschen Filterschälchen als überholt hingestellt, der Preglsche Mikro-Neubauertiegel sei zweckmäßiger. Ich möchte daran erinnern, daß der letztere rund das hundertfache Gewicht der ersteren besitzt, wo also die Kostenfrage eine Rolle spielt, wird man das Donausche Schälchen, mit dem ich selbst auch gute Erfahrungen gemacht habe, doch gelegentlich gern anwenden. Berücksichtigt man noch die außerordentlich kleine Abkühlungszeit und endlich den Umstand, daß man sich Filtriercapillare und Absaugevorrichtung nötigenfalls auch selbst herstellen kann, so erscheinen die Vorteile dieser Arbeitsweise doch nicht ganz belanglos.

[156] M. 30 (1909) 745. Bezugsquelle: Vereinigte Fabriken f. L.-B., Berlin N, Scharnhorststr. 22.

Rand) gezeichnet und ohne weitere Beschreibung vorstellbar ist. Anstatt der Glocke kann man auch die Vorrichtung Abb. 48 von J. Donau[157] benutzen, bei der die neuere, kürzere Form der Filtriercapillare eingezeichnet ist.

Als Saugvorrichtung dient ein Aspirator, der mit Dreiweghahn und Pumpe so verbunden wird, daß man an der Stelle Abb. 47, wo der Pfeil

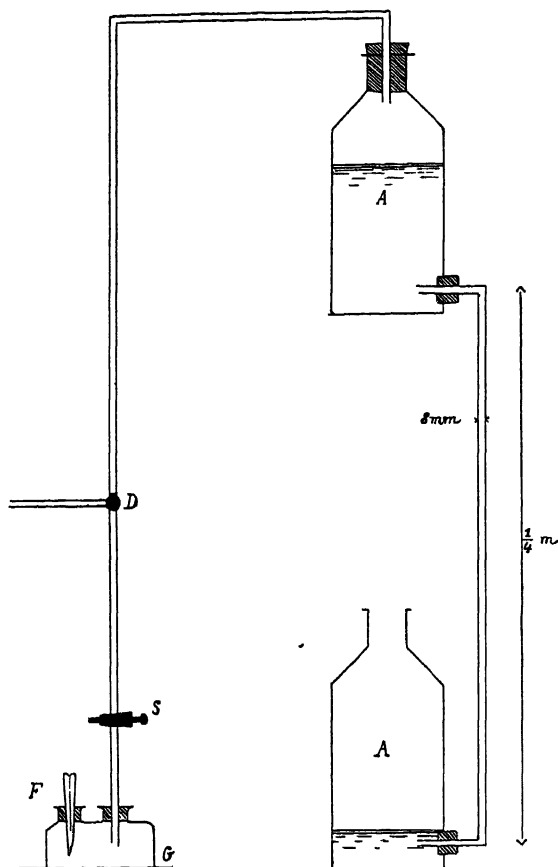



Abb. 49. Absaugevorrichtung zum Mikrofiltrationsverfahren.

gezeichnet ist, entweder Vakuum oder Aspiratorunterdruck anwenden kann. Eine dritte Hahnstellung veranlaßt die Füllung des entleerten Aspirators. Das Schema ist aus Abb. 49 ersichtlich, man kann sich aber natürlich auch anderer Anordnungen bedienen (Saugen mit dem Munde, oder Anwendung eines Lufteinlaßhahnes in die Pumpenleitung, wenn kleiner Druck erforderlich u. dgl.)

157 M. 36, (1915) 381.

Das Asbest- und das Platinschwammfilter in Verbindung mit dem Fällungsröhrchen.

I

1 Anfertigung der Asbestfilter[158] Aus möglichst lochfreier Platinfolie von etwa 0,0035 mm Dicke wird mittels eines Locheisens von 15 mm Weite ein Scheibchen herausgeschlagen und an den Rand desselben ein ungefähr 20 mm langer Platindraht von 0,1 mm Dicke angeschweißt[159] Der letztere hat den Zweck, später als Henkel zu dienen

Das Scheibchen wird nun mit zahlreichen (80—100) feinen Löchern versehen Um die einzelnen Löcher möglichst gleich groß zu erhalten,

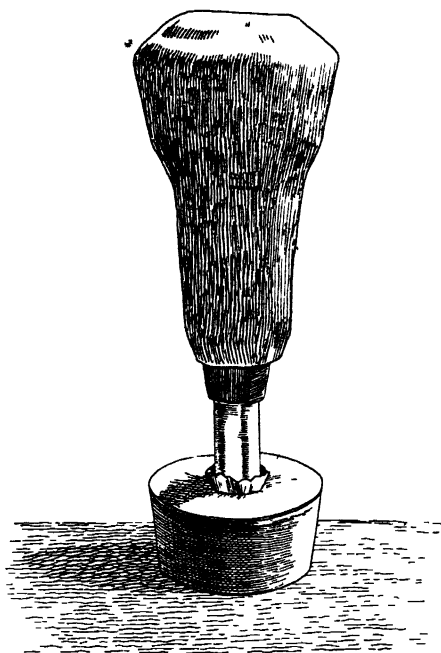



Abb 50

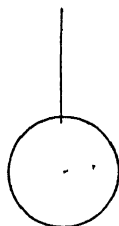



Abb 51 Abb 52

Zur Herstellung der Donauschen Schälchen

wird das Scheibchen auf ein Stückchen Filtrierpapier oder dickeres Schreibpapier gelegt, das auf einer ebenen Glasfläche ruht Sodann werden mittels einer feinen Nähnadel die Löcher aufs Geratewohl hineingemacht wobei jedoch ein Rand von 3—4 mm lochfrei bleiben muß, dies läßt sich dadurch leicht erreichen, daß man die betreffende Randbreite während des Lochens durch einen entsprechend breiten Kartonring oder dergleichen schützt

[158] M 32 (1911) 31

[159] Um das Anschweißen leichter besorgen zu können, wird das Platindrähtchen in einer kleinen Flamme, wie sie z B aus einer Lötrohrspitze erhalten wird, durch leichtes Anlegen an den Rand des Platinscheibchens an letzteres angeklebt

Das siebartig gelochte Blech wird nun mit der rauhen Seite (herruhrend von den scharfen Lochrandern) nach oben auf einen weichen Gummistopfen gelegt, mit einem zylindrisch geformten, unten eben polierten Glasstab, Messingstuck od dgl, von einem Durchmesser von 8—10 mm fest niedergedruckt und dadurch zu einem Schalchen geformt (Abb 50, 51, 52)

Das Schalchen wird durch Liegenlassen in warmer Salz- oder Salpetersaure gereinigt Nun wird es auf die Filtriercapillare gelegt und bei starkem Saugen der Wasserstrahlpumpe durch wiederholtes Aufgießen von feinem Asbestbrei mit einem guten Filterboden versehen, dieser soll gleichmaßig und etwa ½ mm dick sein Großere Fasern, sowie feiner Asbeststaub verschlechtern das Filter und sind daher zu vermeiden Es ist zweckmaßig, wahrend des Filtrierens des Asbestbreies den entstehenden Filterboden durch wiederholtes schwaches Andrucken mit einem abgerundeten Glasstab festzustampfen

Um ein gutes Asbestfiltriermaterial zu bekommen, wird feiner „chemisch reiner" Asbest in einer Achat- oder Porzellanschale mit etwas Wasser zu einem dunnen Brei verrieben, dann die Masse in einen schmalen, hohen Zylinder gegossen, Wasser bis oben hinzugefugt und durchgeschuttelt Was sich innerhalb etwa einer halben Stunde nicht abgesetzt hat, wird abgegossen und der zuruckbleibende Brei neuerdings mit Wasser versetzt, geschuttelt und dekantiert Dies wird so lange fortgesetzt, bis die uber dem Asbest stehende Flussigkeit nicht mehr milchig getrubt erscheint Der so erhaltene Asbestbrei wird durch Wasserzusatz noch etwas dunner gemacht und kann jetzt zur Herstellung der Filter benutzt werden, indem man ihn mittels eines Glasstabes tropfenweise ins Schalchen bringt Der Brei wird verschlossen aufbewahrt

Der Draht des Schalchens wird, wahrend dieses infolge der Pumpenwirkung an der Capillare haftet, zu einem Henkel gebogen und das Schalchen nach Einstellen des Saugens und Aufhebung jedes Minderdruckes mittels einer feinen Pinzette[160] vorsichtig abgehoben, auf einen horizontal befestigten Quarz- oder Magnesiastift gehangt und mittels eines rauschenden Bunsenbrenners 3—5 Minuten gegluht

Hierauf kommt das Schalchen wieder auf die Filtriercapillare, worauf langere Zeit, 3—5 Minuten, je nach der Raschheit des Filtrierens, staubfreies Wasser durchfiltriert wird, wobei abermals mittels des abgerundeten Glasstabes der Boden sachte niedergedruckt werden kann

Endlich wird das Filter auf einem horizontal eingespannten, rotgluhenden Platinblech oder Quarzuhrglas eine halbe Minute erhitzt und rasch in einen Exsiccator gebracht Die Große des Platinbleches muß so gewahlt werden, daß eine Einwirkung der Flammengase nicht zu befurchten ist

Noch vorteilhafter kann die Erhitzung in einem kleinen Heraeusschen elektrischen Muffelofen geschehen In diesem Falle kommt das Filtrierschalchen auf ein kleines, aus Blech zusammengebogenes Platingestell oder wird auf einem horizontal gestellten Stift aufgehangt Um jede Verunreinigung von seiten des Ofenmaterials fernzuhalten, kann das Platingestell bzw der Stift mit einem Platinblech uberdacht sein

Das erhitzte Filtrierschalchen kuhlt sich im Exsiccator rasch ab und wird nun auf der Mikrowage austariert

Um zu erfahren, ob das Filter schon gebrauchsfertig ist, werden hierauf nochmals ungefahr 20 Tropfen Wasser hindurchfiltriert, aber nicht mehr mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe, sondern mittels des Aspirators (Abb 49)

Erst nachdem der Filterboden wieder ganz frei liegt, wird durch Umstellung des Hahnes die Pumpe angesetzt und das Filter kurz trocken gesaugt, hierauf wird nochmals am Platinblech gegluht Die Gewichtskonstanz tritt gewohnlich schon nach dem zweiten Filtrieren ein Hier

[160] Es empfehlen sich solche mit zahnlosen Enden

muß auch bemerkt werden, daß nicht größere Mengen Flüssigkeit auf einmal aufgegossen werden dürfen, weil dadurch der Filterboden leicht aufgewühlt werden kann und das Filtrat trüb durchlaufen würde. Es ist am besten, den zweiten Tropfen dann folgen zu lassen, wenn der Filterboden von der Flüssigkeit nicht mehr vollständig bedeckt ist.

In manchen Fällen muß das Filterschälchen bedeckt gewogen werden. Dann benutzt man ein kleines, ebenfalls mittels eines Locheisens ausgestanztes Platinscheibchen als Deckel.

Das Gewicht des leeren Filterschälchens samt Deckel beträgt rund 0,02 g.

Man kann auch das so vorbereitete Filter noch etwas vervollkommnen, indem man auf den Asbestboden ein hineinpassendes, mit 50—100 Löchern versehenes Scheibchen aus Platinfolie legt, welches sich beim Filtrieren fest anlegt; durch dieses Platinsieb wird verhütet, daß beim Hineintropfen von Flüssigkeit der Asbestboden aufgerissen wird, auch verteilt sich der zu sammelnde Niederschlag gleichmäßiger.

Die fertigen Filterschälchen können oft ohne viel Umstände wiederholt verwendet werden. Hat man z. B. Kalium- oder Ammonbestimmungen mittels Platinchlorid vorgenommen, so wird der filtrierte Niederschlag im Schälchen geglüht (evtl. gewaschen), worauf das Filter zu einer beliebigen anderen Filtration geeignet ist usw.

In vielen Fällen muß man den ganzen Filterboden mittels der Pinzette herausheben und neuerdings Asbestbrei durchs Schälchen filtrieren.

Das Filter hat den Vorteil, daß mit den darauf gesammelten Niederschlagen gleich am Filter verschiedene Operationen vorgenommen werden können; so wird Antimonsulfid über rauchender Salpetersäure schon nach wenigen Minuten komplett oxydiert, es kann nach dem Glühen als Tetroxyd gewogen werden. Ebenso können andere Oxydations- und auch Reduktionswirkungen in wenigen Augenblicken durchgeführt werden.

2. Anfertigung der Platinschwammfilter. In dem eben beschriebenen Filtrierschälchen kann der Asbest durch Platinschwamm ersetzt werden. Der letztere hat den Vorteil, daß er viel besser filtrieren läßt, sehr bald konstantes Gewicht annimmt, leichter gereinigt werden kann und auch eine Weiterbehandlung der Niederschläge leichter möglich macht. Die fertigen Platinschwammfilterschälchen ändern ihr Gewicht selbst nach oftmaligem Gebrauch kaum, was bei den Asbestfiltern nicht immer der Fall ist. Eine nachteilige Wirkung des Platinschwammes etwa durch Katalyse oder Zerstäubung, konnte bisher nicht beobachtet werden. Die Herstellung ist ähnlich wie bei den Asbestfiltern, die Schälchen bestehen wie jene aus zwei Teilen, deren Zwischenraum mit Platinschwamm erfüllt ist. Man schlägt zunächst aus einer Platinfolie von etwa 0.0035 mm Dicke mittels eines Locheisens Scheibchen von 12 oder 15 mm Durchmesser. An die Scheibchen werden 1—1½ cm lange Platindrähte angeschweißt, die Scheibchen in der oben angegebenen Weise gelocht und durch Eindrücken mittels eines Pistills mit einer unten eben polierten Fläche von 6 mm Durchmesser in einen weichen Gummistopfen zu einem Schälchen geformt. Zwei weitere Platinscheibchen von etwa 8 mm Durchmesser werden mit dem gleichen Pistill zu flachen Schälchen eingedrückt. Das eine der beiden Schälchen wird siebartig gelocht und hat die Bestimmung, den zweiten Boden zu bilden, das andere kann als Deckel der Filterschälchen gebraucht werden.

Das Schälchen mit dem angeschweißten Platindraht wird mit einer Schicht Platinsalmiak beschickt und am Platinblech geglüht, auf die Filtriercapillare gebracht und mittels der Pumpe festgesaugt. Der Platinschwamm wird mit einem unten ebenen Glasstäbchen festgestampft, nochmals Platinsalmiak darauf geschichtet und geglüht, dies wird so lange wiederholt, bis die Platinschwammschicht die genügende Dicke hat.

Hierauf wird das flache Siebschälchen eingesetzt und mit dem oben angeführten Pistill in den Gummistopfen fest hineingedrückt. Das Filterschälchen erhält so einen zweiten Boden, welcher den Platinschwamm

schützt und das leichte mechanische Entfernen der Hauptmasse des Niederschlags ermöglicht. Man beginnt nun mit dem Waschen: das Schälchen wird möglichst in die Mitte der Filtriercapillare gebracht, mittels der Pumpe festgesaugt und der Boden mit dem Glasstab nochmals festgestampft und geglättet. Nach Einschalten des Aspirators durch den Dreiweghahn wird gewaschen, wobei bei einem guten Filter das Filtrat durch wenig oder gar keine Luftbläschen unterbrochen, durch die Capillare abfließen soll. Ist dies nicht der Fall, so muß der Filterboden noch fester gestampft werden; oft gelingt es durch eine kleine Verschiebung oder durch seitliches Klopfen auf die Filtriercapillare, das Schälchen in die richtige Lage zu bringen. Nach dem Waschen saugt man noch kurz scharf ab, glüht das Schälchen eine halbe Minute lang am Platinblech und bringt es heiß in den Exsiccator, worin es sich in weniger als einer halben Minute abkühlt.

Nun wird es auf die Wage gebracht und das Gewicht genau notiert. Das Waschen wird wiederholt, bis zwei aufeinanderfolgende Wägungen übereinstimmen, was gewöhnlich bei der zweiten oder dritten Wägung der Fall ist. Die Filter sind bei vorsichtiger Behandlung beliebig oft brauchbar, indem die darauf befindlichen Niederschläge fast ausnahmslos leicht vollständig entfernt werden können. Dabei wird die Hauptmasse zunächst mechanisch, der Rest mittels eines geeigneten Lösungsmittels weggebracht.

Aus Platinfolienscheibchen können durch Eindrücken in den Gummistopfen Wageschälchen, Schälchen zum Abdampfen oder Aufschließen, Tiegelchen u. dgl. gewonnen werden, die nur wenige Zentigramm wiegen und daher relativ sehr billig kommen.

II.

1. Das nach der vorstehend beschriebenen Art vorbereitete Filterschälchen wird auf die Filtriercapillare so aufgelegt, daß die durch den verbrochenen Rand der Öffnung beim Saugen entstandene kleine Einsenkung wieder in ihre alte Stellung, das ist in den verbrochenen Rand hinein zu liegen kommt. Zuerst wird kurze Zeit stark angesaugt und der Henkel zur Seite gebogen. Hierauf wird der Aspirator in Tätigkeit gesetzt und mit der Filtration der Probe begonnen, wobei die in der Makroanalyse notwendigen Vorsichtsmaßregeln zu beobachten sind, wenn die Fällung in einem gewöhnlichen Gefäße vorgenommen worden ist.

Nach dem Waschen des Niederschlages, das größtenteils schon während des Filtrierens geschehen ist, wird das Filter durch kurzes Ansaugen mit der Pumpe äußerlich trocken gesaugt, der Henkel zurecht gebogen, dann nach Einstellung des Atmosphärendruckes abgehoben und je nach der Natur des Niederschlages weiter behandelt.

Das Trocknen bei bestimmten Temperaturen geschieht z. B. in der S. 82 erwähnten Proberohre.

2. Bequemer als die Fällung in gewöhnlichen Gefäßen ist die Fällung im Donauschen Fällungsröhrchen[161], das nun beschrieben werden soll. A (Abb. 53) ist ein Glas- oder Quarzröhrchen, etwa 1 cm weit, 3—4 cm hoch, am unteren Teil auf eine Länge von 1—1 1/2 cm und eine Weite von ungefähr 0,1 cm ausgezogen. Dieses Ende wird mittels eines dünnen, nahtlosen Gummischlauches, welcher an einem Ende mit einem Glaspfropfen verstopft ist, luftdicht verschlossen. Das in ein Stativ eingespannte Röhrchen wird in eine schräge Lage gebracht, und die gewogene Substanz in den schalenartig ausgebauchten Teil eingeführt. Um sie zu lösen, bringt man einen bis zwei Tropfen des entsprechenden Lösungsmittels mittels einer Hakenpipette hinein. Die Auflösung kann durch vorsichtiges Erwärmen mittels eines Flämmchens beschleunigt werden. Durch geeignete Mittel, z. B. Einstellen des Röhrchens in einen Trockenschrank, kann die Lösung eingeengt oder bis zur Trockne eingedampft werden.

[161] M. 32 (1911) 1115.

Hat man eine klare Lösung der Substanz erhalten, so wird in die noch immer schräg eingespannte Röhre das Fällungsreagens mittels einer Hakenpipette tropfenweise eingebracht. Das „Fällungsröhrchen“ wird

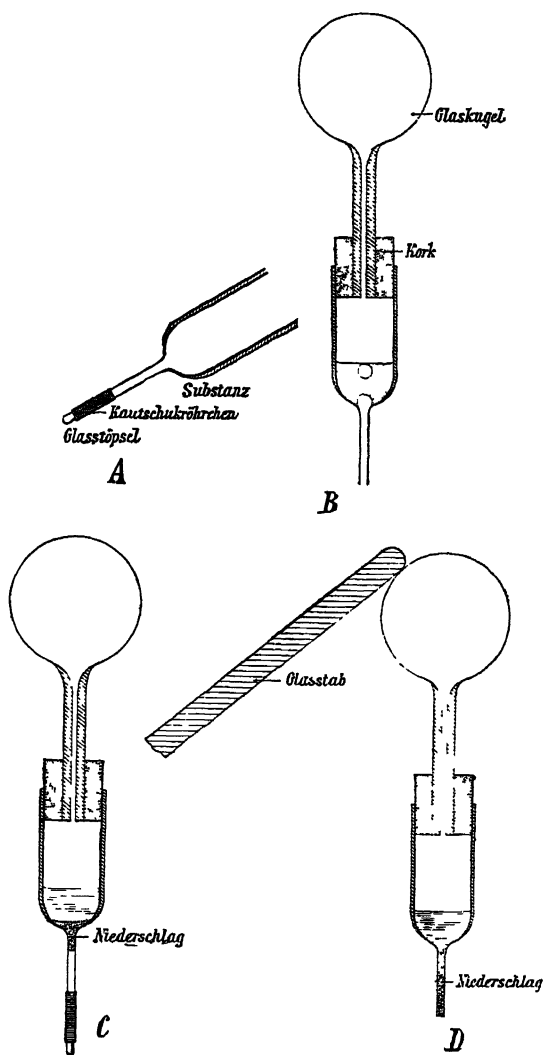



Abb. 53. Donaus Fällungsröhrchen

nun in die Hand genommen und eine Zeitlang zwischen den Fingern gedreht, damit sich der Niederschlag nicht an die Glaswand anlegt. Hierauf verschließt man die Mündung des Fällungsröhrchens mittels eines Korkes, in dessen Bohrung ein Kugelröhrchen eingesetzt ist. Die Kugel wurde

vorher oberhalb einer Gasflamme erwärmt. Dies bewirkt, daß nach behutsamem Entfernen des unteren Verschlusses Luftblasen in das Innere des Fällungsröhrchens dringen, wodurch die Flüssigkeit gut durchmischt wird (B). Man verschließt nun wieder unten und läßt den Niederschlag sich absetzen (C). Will man filtrieren, so entfernt man zunächst das Kautschukröhrchen langsam. Zeigt sich dabei ein Überdruck im Innern, so nimmt man vorher die Kugelröhre ab, erwärmt sie mäßig und verschließt wieder. Jetzt läßt sich der Kautschukschlauch gefahrlos entfernen. Durch Berührung der Kugel mit einem heißen Glasstab kann man nun den Inhalt leicht tropfenweise ins Filterschälchen fallen lassen (D). Die Art der Aufstellung des Fällungsröhrchens ist aus Abb. 54 ersichtlich.

Ist der letzte Tropfen gefallen, so nimmt man den Kork mit der Kugelröhre ab, läßt einen Tropfen Waschflüssigkeit ins Fällungsröhrchen

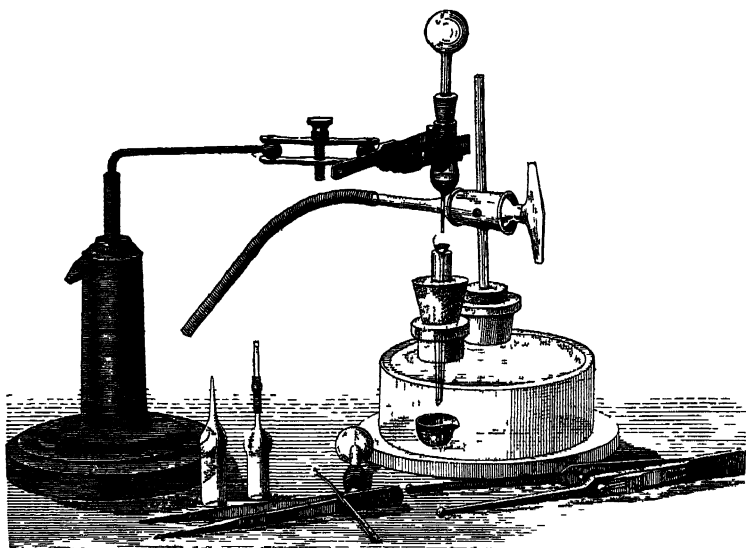



Abb. 54. Arbeiten mit dem Fällungsröhrchen.

fallen und reibt mittels einer kleinen Taubenfederfahne die Glaswand ab. Hierauf wird der Tropfen durch Einsetzen des Korkes ausgedrückt. Man wiederholt dies, bis der ausgetretene Tropfen vollkommen klar ist und man keine Niederschlagsspuren mehr an der Glaswand sieht. Den Niederschlag kann man selbstverständlich auch mittels des Filtrats ausspülen. Zuletzt muß jedoch immer mit 5—10 Tropfen der vorgeschriebenen Waschflüssigkeit gewaschen werden.

Das Waschen ist zu beenden, wenn ein abgelaufener Tropfen, auf einem austarierten Platinfolieschälchen verdunsten gelassen, keine merkliche Gewichtszunahme des letzteren hervorbringt.

Später hat Donau ein Fällungsröhrchen angegeben, das unten eine aufgeschliffene Kappe aufweist und bei dem auch das Kugelrohr durch einen Schliff mit dem Fällungsraum verbunden ist[162].

Gelegentlich sind auch Absaugeschiffchen vorgeschlagen worden (Thiessen l. c. S. 73).

---

[162] M. 36 (1915) 381.

§ 27. Maßanalyse.

Die maßanalytischen Mikromethoden weisen wegen ihrer verbreiteten Anwendung zu physiologisch- und pathologisch-chemischen Zwecken eine umfangreiche Literatur auf, wie aus dem speziellen Teil entnommen werden kann, wir müssen uns mit einer knappen Übersicht begnügen Man kann zwei Arten von solchen Methoden unterscheiden, nämlich

a) Solche, bei denen man stark verdünnte, z B 0,01—0,001 Normallösungen in gewöhnlichen Büretten verwendet und

b) Methoden, bei denen gewöhnliche, z B 0,5 - 0,01 Normallösungen in besonderen (Mikro-) Büretten benutzt werden

Zur ersten Gruppe gehören u a die Methoden von Mylius und Förster[163], E Ebler[164], Zsigmondy, Heyer[165] und P Dutoit[166], zur zweiten Gruppe die von F Pilch[167] u v a Die Methoden von Pregl und die von Bang[168] stehen in der Mitte

1 Alkalimetrie und Acidimetrie nach F Pregl Als Büretten benutzt Pregl gewöhnliche Quetschhahnbüretten von 10 cm³ Fassungsraum, welche in Zwanzigstelkubikzentimeter geteilt sind Die Auslaufröhren sind eng ausgezogen, so daß die Endcapillaren 5—8 cm Länge bei einem Außendurchmesser von 1 mm aufweisen Als Titerflüssigkeiten verwendet derselbe Autor entweder $^1/_{70}$ oder $^1/_4$ Nor-

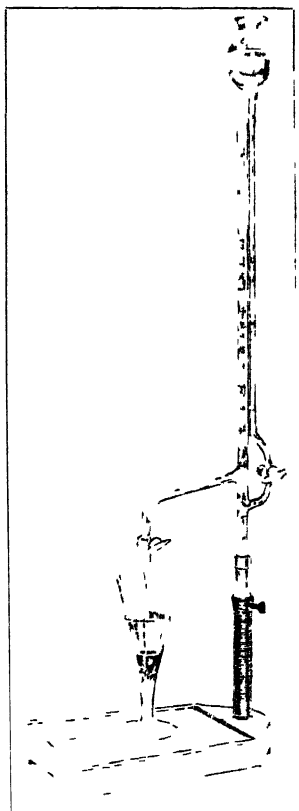



Abb 55
Mikrobürette nach J Bang

[163] B **24** (1891) 1482
[164] B **43** (1910) 2615
[165] Z anorg Ch **68** (1910) 169
[166] Journ de Chim Phys **8** (1910) 23
[167] M **32** (1911) 21 Siehe auch Sahlstedt, Skand Arch f Physiologie **31** (1914) 367, Hagedorn u Jensen, Biochem Z **135** (1923) 46
[168] Bang, Mikromethoden zur Blutuntersuchung, München 1922 Vgl namentlich auch L Pincussen, Mikromethodik, Leipzig 1923, Mandel und Steudel Minimetr Methoden, Hoppe-Seyler-Thierfelder

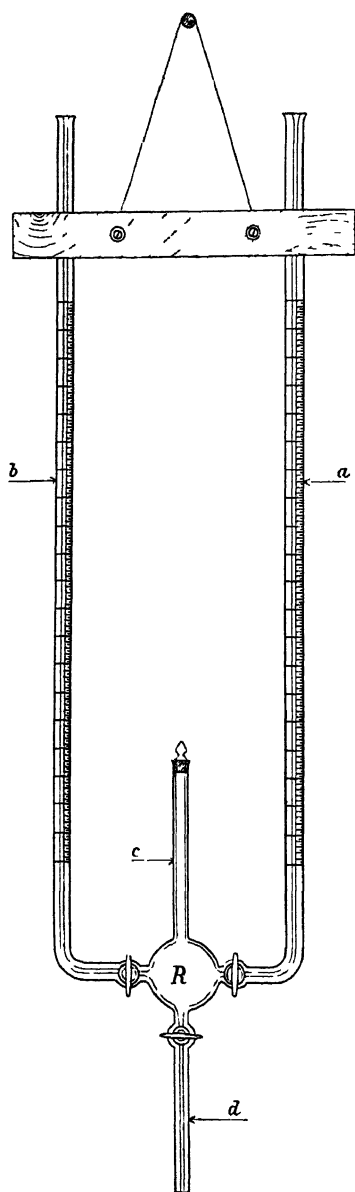



Abb 56
Mikroburette nach F Pilch

Normallosungen, je nachdem es sich entweder um Kjeldahl- oder Carboxylbestimmungen handelt Naheres in der Literatur[169]

2 Recht geeignet fur maßanalytische Versuche mit kleinen Flussigkeitsmengen sind die Bangschen Buretten, deren Einrichtung aus der Abb 55 erhellt Die Buretten haben 2—10 cm³ Fassungsraum und sind in 0,01 oder 0,05 cm³ geteilt[170]

3 Ein bequemes Arbeiten gestattet auch die von F Pilch (nach meiner Anregung) empfohlene Doppelburette, die wohl die erste Mikroburette darstellt Die Abb 56 laßt eine genaue Beschreibung entbehrlich erscheinen Die Titerflussigkeiten, z B $^1/_{100}$ n Saure und Lauge, kommen in die Buretten a und b, die 2 bis 3 cm³ fassen und in $^1/_{100}$ cm³ geteilt sind Vorher sind dieselben gut (Seifenwasser, Chromschwefelsaure, konz Essigsaure) zu reinigen In der Kugel erfolgt die Mischung bzw Titration Arbeitet man nach Mylius und Foerster

[169] Pregl, O M S 115 ff, 177 ff, Die Natronlauge stellt Pregl nach Sorensen her, d h es wird hochst konzentrierte, olige, carbonatfr Lauge mit gut ausgekochtem Wasser verdunnt, das beim Abkuhlen vor dem Zutritt von kohlensaurehaltiger Luft geschutzt wurde Uber das „Naherungsverfahren" zur Bereitung von Normallosungen s F Pregl, Fr **67** (1925) 23

[170] Uber weitere maßanalytische Methoden vgl Stahler-Tiede-Richter II, 2, 667 ff Daselbst u a Beschreibung der nach meinem Vorschlag konstruierten Weimuth-Burette, die etwa $^1/_{50\,000}$ cm³ zu messen erlaubt — Uber die „Molybdomanganimetrie" vgl Fontes u Thivolle, C 1923, IV, 701 ber ein eigenartiges Titrierverfahren s auch J Vogel, M **46** (1925) 266

mit ätherischem Jodeosin als Indikator, so ist das notwendige Schütteln leicht auszuführen, indem man die ganze Vorrichtung mit der einen Hand an dem Stiel d, mit der anderen an der hölzernen Querleiste anfaßt. — Ausgeführt wurden alkalimetrische und acidimetrische Versuche, Bestimmung von Ammoniak (Kjeldahlbestimmung), jodometrische Versuche, Halogen nach Volhard.

4. Die Ermittlung der Wasserstoffionenkonzentration geschieht bei kleinen Mengen von Blut und tierischen Flüssigkeiten durch eine Art colorimetrischen Verfahrens, worüber Näheres in der physiologischchemischen Literatur zu finden ist[170a].

§ 28. Messung kleiner Niederschlagmengen (Sedimetrie).

Das Prinzip des Verfahrens besteht darin, daß man die Menge eines Niederschlages durch Messung seines Volumens in einem kalibrierten Rohr von kleinem Durchmesser, in das der Niederschlag durch Zentrifugalkraft eingepreßt wurde, bestimmt. Die praktische Durchführbarkeit wurde von Hamburger zuerst erwiesen, dessen Verdienst es auch ist, die allgemeinen Bedingungen festgestellt zu haben, deren Erfüllung das Verfahren erfordert.

Wenn quantitative Analysen mit Hilfe der Messung des Volumens der Bestimmungsform ausgeführt werden sollen, so muß außer den selbstverständlichen Forderungen nach quantitativem Verlauf der Fällungsreaktion und genügender Unlöslichkeit der Bestimmungsform noch verlangt werden, daß das abgelesene Volumen des Niederschlages einzig und allein von der Menge des vorhanden gewesenen zu bestimmenden Stoffes abhängig bzw. diesem proportional sei. Daher muß man bei der Herstellung der Niederschlagsäule und bei der Fällung des Niederschlages alle jene Faktoren ausschalten bzw. konstant halten, die sich in einer Beeinflussung des Niederschlagvolums auswirken können. Dies sind nun in erster Linie alle jene vielfachen, zum Teil noch rätselhaften Bedingungen wie Temperatur, Konzentration der Lösungen, Schnelligkeit und Art des Reagenszusatzes, Größe und Form der Fällungsgefäße, Anwesenheit fremder Stoffe usw., die die Gestalt und Dimensionen der Niederschlagteilchen bestimmen, denn diese bestimmen wiederum das Volumen der zusammengepreßten Niederschlagsäule. Von geringer Bedeutung scheinen im allgemeinen die Umstände zu sein, unter denen das Zusammenpressen der Niederschlagsäule erfolgt. So ist das Volumen der Niederschlagsäule bei Kaliumkobaltinitrit, Bariumsulfat und dem Ammonium-Phosphormolybdänsäure-Niederschlag nach 15—20 Minuten währendem kräftigen Zentrifugieren augenscheinlich konstant, wobei Temperatur des Zentrifugenraumes und Zentrifugalkraft keinen Einfluß auf die Größe des schließlichen Volumens haben. Doch könnte man vielleicht bei Nieder-

170a Z. B. Hoppe-Seyler-Thierfelder 799, 904.

schlagen nichtkrystallinischer Natur größere Schwierigkeiten gewärtigen, nachdem Strzyzowski bei der Bestimmung des Harneiweißes gefunden hat, daß außer der Zentrifugalkraft und der Temperatur auch noch die Zeitdauer des Zentrifugierens die Höhe der Niederschlagsäule bestimmt.

Die zahlreichen Einzelheiten, die man bei derartigen Bestimmungen beobachten muß, können hier nicht auseinandergesetzt werden. Bemerkt sei nur, daß die schließliche Messung des Niederschlags in einem besonderen Röhrchen, dem „Chonohämatokrit" geschieht. Die Genauigkeit des Verfahrens wird z. B. mit etwa 0,07 mg Kalium (gemessen als Kobaltgelb), 0,3 mg SO_4 ($BaSO_4$) bzw. 0,024 mg P_2O_5 (Ammoniumphosphomolybdat) angegeben[171].

§ 29. Gasanalyse.

Von den zahlreichen Verfahren[172] der Mikrogasanalyse kann auch nur eine kleine Auswahl gebracht werden. Wie bei den Makromethoden nimmt man entweder Volumen- oder Druckmessungen vor, im ersteren Fall wird bei konstantem Druck, im zweiten bei konstantem Volumen gearbeitet. Als Beispiel der einen Art beschreiben wir das Verfahren von Guye und Germann, als Beispiel der anderen Art die A. Kroghsche Methode.

1. Mikrogasburette nach Aug. Krogh-Timiriazeff.

Der Apparat Abb. 57 besteht aus einer Capillarröhre von etwa 0,25 mm Durchmesser, welche mit einer Millimeterteilung versehen ist. Einer Länge von 20 mm entspricht ein Volumen von etwa einem Kubikmillimeter. An beiden Enden erweitert sich die Röhre zu einem Ansatzstück, wovon das obere (2) mit einem Stöpsel geschlossen ist. Es dient zur Reinigung des Apparats. In dem Ansatzrohr (3) befindet sich Quecksilber und in diesem eine eiserne Schraube, durch deren Bewegung der Inhalt der Burette langsam

---

[171] Literatur etwa Hamburger, Biochem. Z. **71** (1915) 415, Strzyzowski, Z. physiolog. Ch. **88** (1913) 25, Elmer Sherill, C. 1921, IV, 558, Hamburger, Biochem. Z. **77** (1916) 168, Z. physiolog. Ch. **100** (1917) 224, Kleinmann, Biochem. Z. **99** (1919) 107, Pritzker, C. 1916, II, 520.

[172] A. Krogh, Skandinavisches Archiv f. Physiol. XX, 1907, S. 279 (Bezugsquelle für Kroghsche Apparate F. C. Jacob, Hauserplads, Kopenhagen). Über neuere Erfahrungen mit den Kroghschen Apparaten vgl. Aug. Krogh, Skandinavisches Archiv f. Physiol. **25** (1911) 183 und Biochem. Z. **62** (1914) 266, **66** (1914) 512. Über Mikrorespirometer vgl. Abderhaldens Handb. der biochem. Arbeitsmethoden, III, S. 454 und H. Winterstein, Biochem. Z. **46** (1912) 440, ferner z. B. Thunbergs Mikrorespirometer, Z. f. Physiolog. **19** (1905) 308, Skand. Arch. f. Physiolog. **17** (1905) 74. Über Analyse sehr kleiner Gasmengen siehe noch Hamburger und Koopman, Fr. **57** (1918) 121. Einen Mikrobestimmungsapparat für kleine Kohlensäuremengen erwähnen D. D. van Slyke, C. 1918, I, 293 und M. Nicloux, Bulletin de la soc. de chem. biologique III, 6ᵉ fascicule, 1921. Siehe namentlich auch M. Nicloux, l'oxyd de carbone ... S. 167, 201 Paris (Masson & Co.) 1925, C. 1925, II, 2177, Silvan Ott, Z. physik. Ch. **109** (1924) 1', Christiansen, Journ. Am. Chem. Soc. **47** (1925) 109, kurzes Referat C. 1925, I, 1633.

auf und ab geschoben werden kann. Die Capillare dient zur Messung des Bläschens. Die Absorption endlich geht im untersten

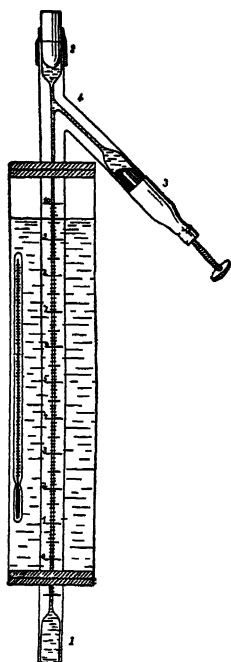



Abb. 57. Kroghs Apparat zur Mikrogasanalyse. Stellung 1.

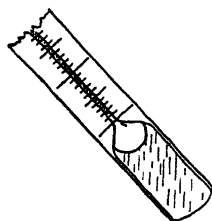



Abb. 58. Stellung 2.

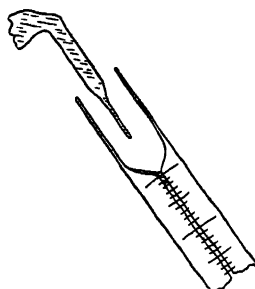



Abb. 59. Stellung 3.

Teil (1) des Systems vor sich. Der kalibrierte Teil der Röhre befindet sich in einem Wassermantel. Der ganze Apparat ist so in ein Stativ eingeklemmt, daß er um eine horizontale (auf die

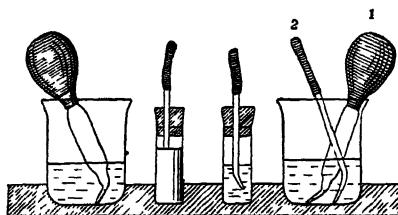
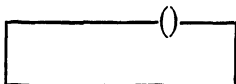



Abb. 60. Reagenzien zur Gasanalyse.

Zeichenfläche senkrecht stehender) Achse gedreht werden kann; dadurch wird u. a. das Kühlwasser im Mantel gemischt und dessen Temperatur ausgeglichen. Während der Analyse kommen drei Stellungen des Apparats in Anwendung.

Stellung 1 vertikal, wie in der Abb 57,
„ 2 das untere Ende wird um etwa 45° gehoben, Abb 58,
„ 3 das untere Ende wird um 135° gehoben, Abb 59

Abb 60 zeigt die Aufstellung der angewandten Reagenzien Zur Absorption der Kohlensaure dient eine beinahe gesattigte Losung von Atzkali (10 g Substanz auf 5,5 g Wasser), zur Absorption von Sauerstoff dient dieselbe Losung nach Zusatz von $^1/_{10}$ Pyrogallol Diese Flussigkeiten besitzen außerst kleine Absorptionskoeffizienten fur indifferente Gase

Zur Analyse wird das Gasblaschen (3—6 cmm) in die geteilte Rohre eingezogen, das Kuhlwasser wird gemischt, hierauf das untere Ende der Gasblase auf Null gestellt, die Langen werden abgelesen und die Temperatur gleichfalls notiert Zum Ablesen dient eine 6—8 fach vergroßernde Lupe, die man z B in ein rechteckig zugeschnittenes Brettchen einmontiert, auf diese Weise kann der parallaktische Fehler mit genugender Genauigkeit ausgeschieden werden

Nach diesen Ablesungen wird das Blaschen dem Rohr (3) nahe gebracht, der Apparat erhalt Stellung 3 und die Flussigkeit wird mittels einer Pipette (2) aus dem Rohr aufgesaugt Es darf hierbei nur eine moglichst kleine Flussigkeitsmenge in (3) verbleiben Nun laßt man z B Atzkalilauge einfließen, bringt die Blase in die in Abb 58 gezeichnete Stellung und bewegt sie zwei- oder dreimal vor- und ruckwarts Nach einer halben Minute wird sie wieder zuruckgesaugt, und wenn sie schon in der geteilten Rohre ist (Abb 59), aber nicht oben, wird die Lauge mit einer Pipette (1) ausgewaschen Man bringt sie einen Augenblick in Stellung 3, um das Kuhlwasser zu mischen, hierauf zuruck in Stellung 1 Man bringt weiter den unteren Meniscus auf Null und liest Volumen und Temperatur ab

Bei der Bestimmung von Sauerstoff werden die Manipulationen in derselben Weise ausgefuhrt, die Absorption geht ebenso schnell vor sich wie bei Kohlensaure

Bei Berechnung der Resultate geschieht die Temperaturkorrektion einfach dadurch, daß man 0,0002 vom Logarithmus des Volumens fur jeden 0,1° C abzieht, um den die Temperatur gestiegen ist, z B

Temp	Gasblase in mm	Log			
13,0	70,95	8509			
13,0	70,5	8482	8482		
13,1	55,65	7455—0,0002		7453	
			8509	8509	$CO_2 = 0,6\%$
			9973	·8944	$O_2 = 21,0\%$

Fehlerquellen und Vorsichtsmaßregeln Die Hauptursache eines ernsten Fehlers ist meist ein nicht absolut sauberer Apparat Die Menisken an den Enden der Gasblase dürfen keine abnorme Form annehmen, beide Enden mussen den geringsten Bewegungen der Schraube folgen und keine Spur von Wasser darf mittels der Lupe in dem Teil der Rohre sichtbar sein, in welchem sich die Gasblase befindet Die Flussigkeit uber der Blase, gleichviel ob Wasser oder eine Losung, darf weiter nicht in Beruhrung mit dem absorbierenden Reagens gebracht werden und man darf die Blase aus diesem Grunde nicht tiefer hinab drücken als aus Abb 58 ersichtlich ist Andererseits muß die Blase vollstandig in die enge Rohre gezogen werden, wahrend das Reagens durch Wasser ersetzt wird

Wahrend der Absorption von Kohlensaure soll die Blase um wenigstens $^2/_3$ ihrer Ausdehnung in der Rohre nach vor- und ruckwarts bewegt werden Durch diesen Prozeß, der zwei- oder dreimal wiederholt werden kann, wird die unmittelbar an die Blase stoßende Flussigkeitsschicht erneuert

Genauigkeit Der Gasdruck in der Blase wird bestimmt durch den Unterschied zwischen der Hohe, bis zu der das unter der Blase befindliche Wasser in einer offenen Capillarrohre von gleichem Durchmesser steigen wurde (d i etwa 240 mm), und die wirkliche Hohe der Nullmarke uber der Mundung der Abflußrohre (35 mm), d h der Druck ist um etwa 205 mm Wasser = 15 mm Quecksilber hoher als der Luftdruck Wegen der spharischen Enden der Gasblasen in einer Capillare sind die Volumina den gemessenen Ausdehnungen nicht genau proportional sondern es mußte (in unserem Fall) ein Abzug von 0,08 mm von der gemessenen Lange erfolgen, welcher Betrag aber unter gewohnlichen Umstanden vernachlassigt werden kann

Abb 61 Reinigung der Kroghschen Gasburette

Die Capillarrohre soll ferner in der ublichen Art, d h durch Verschieben eines Quecksilberfadens kalibriert werden, eventuell ist eine Korrektionstabelle anzulegen

Wenn — bei Luftanalysen — eine Blase von 100 mm Lange angewandt wird und die Messungen mit moglichster Sorgfalt ausgeführt werden, so ist eine Genauigkeit von 0,1—0,2 % erreichbar Wenn irgend moglich wird man mindestens zwei Bestimmungen machen „da sich bei Mikroanalysen leichter als bei Makroanalysen ein unbemerkter Fehler bei den Manipulationen einschleichen kann"

Bei der Herstellung zum Gebrauch wird die Schraube mit weichem Vaselin tuchtig eingeschmiert, das Quecksilber wird in die obere Erweiterung eingegossen und mittels der Schraube nach (3) gebracht wahrend (1) mit dem Finger verschlossen bleibt Ist genug Quecksilber eingetreten, so wird (2) mit einer Pumpe verbunden um die Dichtigkeit von (3) zu prufen und um die an der Schraube haftenden Luftblaschen zu entfernen Das Reinigen wird passend mittels der in Abb 61 gezeichneten Einrichtung bewerkstelligt Der Stopsel an der Spitze wird entfernt und das Reinigungsmittel schnell durch die Rohre gepumpt In der Rohre (4) soll hierbei eine Blase sein, damit das Reinigungsmittel nicht mit dem Quecksilber in Beruhrung kommt Nach der Reinigung fullt man den Apparat mit destilliertem Wasser und setzt den oberen Stopsel wieder ein

Atzkali ist zur Reinigung von Capillaren nicht zu empfehlen, wohl aber konz Schwefelsaure, auch eine Losung von Bichromat in 25 %iger Saure, mit welcher man den Apparat auskocht, hat sich bewahrt

Hans Oluf Schmit-Jensen[173] hat die Gasanalyse mit dem Apparat von Krogh des weiteren ausgebaut

Uber A Kroghs Blaschenmethode vgl § 5 S 20

2 Apparat nach Ph A Guye und F E E Germann

Der Apparat[174] (Abb 62) gestattet 1—1,5 mm^3 Gas, bezogen auf Normalbedingungen, zu untersuchen Er ist aus Natronglas verfertigt und beruht auf folgendem Prinzip Die Analyse wird bei konstantem Volum ausgefuhrt, und zwar in einem Volumeter von 25—50 cm^3 Inhalt, das mit einem vereinfachten Mc Leod-Manometer in Verbindung steht und 0,01 mm Quecksilberdruck abzulesen gestattet Indem man mit einem Anfangsdruck von 7—8 mm

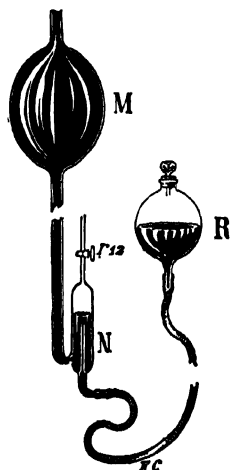



Abb 62 Apparat nach Guye und Germann

[173] The Biochemical Journal XIV, 4 (1920)

[174] C r **159** (1914), 154, C **1914**, II, 1179 Vgl auch Guye u Germann, Beitr z Kenntnis d Fehlerquellen bei Atomgewichtsbestimmungen, C **1916**, II, 596 Uber einen Apparat zur Untersuchung geloster Gase vgl Brodie u Cullis, Gasanalysis in Salt Solutions Journ of Physiol **36**, (1908) 405 — Ferner J Barcroft u Ph Hamill, The Estimation of the Oxygen Dissolved in Salt Solutions, daselbst **34** (1906) 306 Vgl auch Abderhaldens Handbuch d biol Arbeitsmethoden Bd III, S 659

arbeitet, analysiert man auf diese Art 100mal kleinere Gasvolumina als z B bei Benutzung des Regnaultschen Apparats

Konstruktion und Gebrauch Das eigentliche Volumeter, bestehend aus dem Raum F und den benachbarten Rohren bis zu den Hahnen r_1, r_2, r_3, r_4, steht mittels dieser Hahne in Verbindung mit den Rohren und mit Nebenräumen, die zur Feststellung des zu untersuchenden Gasgemisches dienen Fur die Untersuchungen, welche die Autoren im Auge hatten, bestehen diese Nebenraume erstens aus einer kleinen Rohre E, welche von einer feinen Eisenspirale durchzogen ist, die, elektrisch zur Weißglut gebracht, den Sauerstoff absorbiert, zweitens einer kleinen Rohre C, welche festes Kaliumhydroxyd enthalt, zur Absorption der Kohlensaure, drittens einem kleinen Reaktionsraum D, versehen mit zwei Platinelektroden, wo das zu untersuchende Gas, notigenfalls unter Hinzufugung eines entsprechenden anderen Gases (Sauerstoff oder Wasserstoff), der Wirkung des elektrischen Funkens ausgesetzt werden kann, viertens einer Pluckerrohre A mit Aluminiumelektroden und einer Vorlage B, welche ein Blattchen Gold enthalt, das die storenden Quecksilberdampfe zuruckhalt Eine Quecksilberpumpe gestattet eine sehr rasche Evakuierung der verschiedenen Apparatteile oder ein allmahliches Einstromenlassen in die entsprechenden Reaktionsräume und ein schließliches Uberfuhren in das Volumeter Deshalb ist der Ballon M ziemlich groß (etwa 180 cm^3) gehalten, was auch den Vorteil hat, daß man bei approximativen Bestimmungen die Volumina der Raume A, B, C, D, E gegenuber dem Volumen von L + M + F vernachlassigen kann

Die Druckablesungen geschehen am Vakuummeter O, L, r_{11} und liefern bei gleichbleibender Temperatur direkt die Bestandteile des Gasgemisches Der bei verschiedenen Operationen nicht absorbierte Ruckstand wird in die Pluckerrohre zuruckgeleitet, wo er mittels eines Taschenspektroskops (Modell Zeiss) naher charakterisiert wird, man kann ihn noch in der Kammer D mit anderen Gasen zur Reaktion bringen

Die Inhalte der verschiedenen Apparatenteile werden mittels eines geeichten Ballons (von 72 ccm) in ublicher Weise bestimmt, bei gleichbleibender Temperatur beschranken sich die Kalibrierungsoperationen auf einfache Druckablesungen

Bei der Analyse von Gasen, die aus festen, in K erwarmten Substanzen freigemacht wurden, nimmt das Volumen der ausgetriebenen Gase anfangs die Raume K + J + G + Mc Leod ein, dieses Volumen betragt etwa 50 cm^3, von denen sich ungefahr die Halfte rechts von r_4 befindet Die eigentliche Analyse betrifft nur das rechts vom Hahne r_4 befindliche Gas, ubrigens kann man mittels der Quecksilberpumpe RNM leicht den großten Teil des zu untersuchenden Gases auf die gedachte Seite dieses Hahnes schaffen

Um die Methode zu prufen, haben Guye und Germann sie zunachst fur die Analyse der Luft angewendet Das auf 0^0 und 760 mm reduzierte Luftvolumen, mit welchem der Versuch ausgefuhrt wurde betrug gegen 0,12 ccm, dasjenige des gefundenen Sauerstoffs an 0,02 ccm Die durch diese Methode erreichbaren Resultate weisen nahezu dieselben Zahlen auf, wie sie durch exakte Analysen der Genfer Luft (21 03 und 20 98 %) bekannt sind Dabei dauerte jeder der Versuche kaum $^1/_4$ Stunde

§ 30 Bestimmung des spezifischen Gewichts.

a) Feste Korper Wenn irgend moglich, wird man die Schwebemethode anwenden Man hat hierbei die Aufgabe, eine Flussigkeit aufzufinden, deren spezifisches Gewicht mit dem des zu untersuchenden Korpers ubereinstimmt, in welcher derselbe also weder schwimmt noch untersinkt, sondern schwebt

1 Fur viele Mineralien wird man mit der Rohrbachschen Losung auskommen Sie wird bereitet, indem man 20 g Jodbarium und 26 g Jodquecksilber (HgJ_2) in wenig Wasser (etwa 6 cm^3) auflost, eventuell einen Tropfen Jodwasserstoff zur Klarung hinzufugt und filtriert Ihr spezifisches Gewicht ist maximal 3,58, es kann durch Zusatz von Jod auf etwa 3,65 erhöht werden Zur Verdunnung dient zuerst eine 20%ige Jodbariumlosung, ist von dieser mindestens ein gleiches Volumen zugesetzt worden, so kann nun Wasser genommen werden (welches, unmittelbar zugesetzt, eine Ausscheidung von Quecksilberjodid hervorruft) Auch Bleiperchloratlosung (spezifisches Gewicht bis 2,6) ist empfohlen worden, ferner Mischungen von Tl-Malonat und -Formiat[175]

2 Stoffe, welche in der erwahnten Losung loslich sind, werden mit Gemischen von Benzol (oder Xylol) mit Methylenjodid gepruft, letzteres besitzt eine Dichte von 3,3, die durch Hinzufugen von Jod und Jodoform ebenfalls auf etwa 3,65 gebracht werden kann Noch etwas schwerer ist eine Losung von Zinntetrajodid in Arsentribromid, welche bei 15° ein spezifisches Gewicht von 3,73 besitzt Es ist hinzuzufugen, daß unter sonst gleichen Umstanden gegenuber den wasserigen Losungen die Jodmethylenmischungen den Vorzug verdienen, da sie sehr leicht beweglich sind und da die nachtragliche Reinigung der angewandten Substanz keine Muhe macht

Zur Ausfuhrung des Versuches wird nach Retgers[176] in der Weise verfahren, daß man die zu untersuchende Substanz in einen Scheidetrichter bringt und daselbst mit Methylenjodid ubergießt, auf welchem sie, wie wir voraussetzen wollen, schwimmt Nun wird unter wiederholtem, gutem Durchmischen so lange Benzol hinzugefugt, bis die Probe schwebt Da wir die selbstverstandliche Annahme machen, daß ein moglichst reiner Stoff vorliegt, bei welchem einzelne Teilchen ein kleineres spezifisches Gewicht haben konnen, weil sie Mutterlauge oder Luftblasen enthalten, so wird lediglich auf die schwersten Partikelchen Rucksicht zu nehmen sein Schließlich wird die Flussigkeit moglichst rasch (um ungleichmaßige Verdunstung zu verhuten) in ein Pyknometer ubergefuhrt, in welchem man das spezifische Gewicht der Benzolmischung in bekannter Weise ermittelt[177] Hierzu kann auch die Mohr-Westphalsche Wage dienen

Als Ubungspraparat kann man reinstes Kaliumsulfat benutzen, das spezifische Gewicht soll bei 20° C zu 2,666 mit einem maximalen Fehler von etwa ± 0,001 gefunden werden

3 Fur Korper, die ein großeres spezifisches Gewicht besitzen, konnen leichtschmelzende Salze benutzt werden, doch fallen die Bestimmungen naturlich weit weniger genau aus, und man wird sich begnugen mussen, das spezifische Gewicht zwischen weiten Grenzen einzuschließen Wir erwahnen die folgenden Verbindungen bzw Mischungen

Substanz	Spez Gewicht	Schmelzpunkt
$HgNO_3 + H_2O$	4,3	70°
$AgNO_3 + HgNO_3$	4,5	110°
$AgNO_3 + TlNO_3$	4,8	70°
$2\ AgNO_3 + 3\ AgJ$	5,0	70°
$HgNO_3 + TlNO_3$	5,3	76°

[175] A Thiel u L Stoll, B 53 (1920) 2003 E Clerici, C 1925, II, 675

[176] Z f physik Chemie 3 (1889) 289 Besonders empfehlen mochte ich bei diesem Anlaß die Pyknometer mit Vakuummantel, die zumal fur das Arbeiten mit Methylenjodid angebracht sind, da dieses die Dichte mit der Temperatur stark verandert Vgl Landolt-Bornsteins Tabellen

[177] Vgl Sommerfeldt, C 1910, II, 849

E Clerici schlagt leicht schmelzbare Thalliumsalze vor mit 0—32 % Tl F in Tl-Formiat erhalt man Dichten von 5,05 bis 5,38 bei 100—110° Die Schmelzen sind nicht zah und lassen sich filtrieren

4 Bei noch hoherem spezifischem Gewicht kann das Verfahren von Brill und Evans[179] angewendet werden man mißt den Korper mittels des Mikrometers, berechnet das Volumen und bestimmt das Gewicht auf der Mikrowage

b) Flussigkeiten und Gase Man arbeitet wohl am besten mit Pyknometern, die nach dem Ostwaldschen Prinzip gebaut sind (v Wartenberg, Fußnote) Beispielsweise benutzt M Nicloux eine Pipette v Cornec und Cottet, die etwa 0,1 cm^3 faßt — Uber Emil Fischers Pyknometer vgl den Abschnitt uber Mikropolarisation § 32 — Vgl noch die Literatur[180]

§ 31. Hinweis auf elektrolytische Bestimmungsmethoden.

Von den zahlreichen elektrolytischen Mikromethoden[181] haben Verfahren zur Bestimmung des Kupfers am meisten Anklang gefunden

Pregl hat einen Apparat angegeben, bei welchem die Elektrolyse in einer Proberohre erfolgt Die Ruhrung wird bewerkstelligt, indem man die Losung in gelindem Sieden erhalt Ein Kuhler fuhrt das verdampfte Wasser wieder in das Elektrolysengefaß zuruck Die negative Elektrode ist eine Platinnetzelektrode, die positive Elektrode wird durch einen starken Platindraht gebildet Die Bestimmungen fallen auf etwa 0,005 mg genau aus

Nahere Beschreibung in Pregl, Organ Mikroanalyse[182], abgedruckt auch im Praktikum[183]

§ 32. Polarimetrie.

Man kann in den gebrauchlichen Apparaten, die zur Bestimmung des optischen Drehungsvermogens verwendet werden, leicht noch recht kleine Flussigkeitsmengen benutzen, wenn man sich nur entsprechend enger Rohren bedient

---

[179] C 1908, II, 1760, Journ Chem Society **93**, 1442

[180] Ub Best d spez Gew v kl Flussigkeitsmengen s v Wartenberg B **42** (1909) 1126, ub Gasdichtebest Nernst Z f Elektrochem **1903**, 622, v Wartenberg, B **39** (1906) 381, Z anorg Ch **56** (1908) 320, Dichte d fluss Ozons Riesenfeld und Schwab, B **55** (1922) 2088, Dichtebest m d Pipette Nicloux Bull Soc Chim Biol VII Juni 1925 750 Gelegentlich kann auch bei Flussigkeiten die Schwebemethode gute Dienste leisten, s Praktikum 142 Gasdichtebest m d Schwebewage Stock und Ritter, Z Physik Ch **119** (1926) 333

[181] Verwiesen sei auf Janecke, Fr **43** (1904) 547, O Brill und Evans, Journ Chem Soc London **93**, 1442, C 1908, II, 1760, E Bose und F Conrat, Z f Elektrochem **14** (1908), 86, Emich und Donau, M **30** (1909), 755, R Heinze, Z angew Ch **27** Aufsatzt (1914), 237, E H Riesenfeld und H F Moller, Z f Elektrochem **21** (1915), 137, E Warburg, C 1920, I, 199, F Henrich und W Schenck, C 1920, I, 200 Über Goldbestimmungen s Fuchs, Mch I (1923) 86, uber Wismut, Silber und Zink vgl bei den betr Ionen

[182] Pregl, O M 164 ff [183] S 159.

1 Verfugt man uber etwa 0,2 cm^3 Flussigkeit, so verwendet man die Emil Fischersche Einrichtung[184], die das Arbeiten mit dem Lippichschen Halbschatten-Apparat mit dreiteiligem Feld gestattet Man benutzt Rohrchen, welche 5 oder 10 cm lang sind, 1,5 mm Lumen besitzen, 0,1—0,2 cm^3 fassen und welche sich in den Polarisationsapparat unmittelbar einlegen lassen Die Rohren sind aus farblosem Glas verfertigt, aber in eine Hulle aus Hartgummi eingelassen, so daß kein Licht seitlich eindringt[185] Sie haben den großen Vorteil, daß viele trube Losungen, die anfanglich ganz undurchsichtig sind, sich beim ruhigen Lagern des Rohres durch Sedimentierung noch klaren, was bei eigentlichen Capillarrohrchen nicht der Fall ist

Wesentlich ist die Beleuchtung Emil Fischer verwendete eine Nernst-Lampe, deren Licht durch ein Prisma zerlegt wird, gegenwartig wird man sich einer Metallfadenlampe bedienen, nur der gelbe Teil wird benutzt und die Beleuchtungsvorrichtung ist

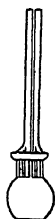



Abb 63 Abb 64
Zur Polarimetrie nach Emil Fischer

fest montiert, damit keine willkurliche Verschiebung durch ungeschickte Beobachter eintritt

Die Ablesungen fallen sehr scharf aus, bei einiger Ubung betragt der Fehler selten mehr als 0,02° Als Pyknometer benutzt Emil Fischer ein Gefaß von der gewohnlichen Form, das aber auch nur 0,1 cm^3 faßt Es ist nebenstehend (Abb 63) in naturlicher Große abgebildet Das großere Gefaßchen (Abb 64) dient zum Abwagen der Flussigkeit und zur Bereitung der Losung, wobei man mit einer Platinose umruhrt Die Uberfuhrung der Losung in das Pyknometer oder in das Polarisationsrohr geschieht mittels einer capillar ausgezogenen Rohre, die bis zum Boden des Polarisationsrohres reicht Die Wagung des Stoffes, dessen Drehungsvermogen ermittelt werden soll, muß auf 0,05 mg richtig sein

[184] Sitz.-Ber d Kgl Preuß Akad d W 1908, XXVIII, physik.-math Kl S 552 B 44 (1911) 129
[185] Bezugsquelle Schmidt und Haensch, Berlin, Prinzessinenstr

2 Soll mit noch kleineren Quantitaten gearbeitet werden, so sind die bei den spekroskopischen Versuchen erwahnten Capillaren aus dunklem Glas[186] zu benutzen, welchen man einen Durchmesser von 0,4—0,5 mm und eine Lange von 5 oder 10 cm gibt Dabei kann allerdings der Polarisationsapparat mit dreiteiligem Feld nicht verwendet werden, wohl aber laßt sich mit dem Wildschen Polaristiobometer ganz gut arbeiten Die Capillarrohren werden mittels Gummistopfen (kurze Stucke starkwandigen Schlauchs) in ein weiteres „Schutzrohr" eingesteckt (Abb 65), das man so aussucht, daß es moglichst knapp in das sonst zur Aufnahme der Flussigkeit bestimmte Rohr paßt Zum Abschluß der Capillarrohren dienen runde Deckglaser von 3 mm Durchmesser, welche infolge Adhasion haften. Die Lichtquelle kann ein gewohnlicher Spektralbrenner (z B nach Riesenfeld) sein, wenn man die kurze Capillare verwendet Bei Benutzung der

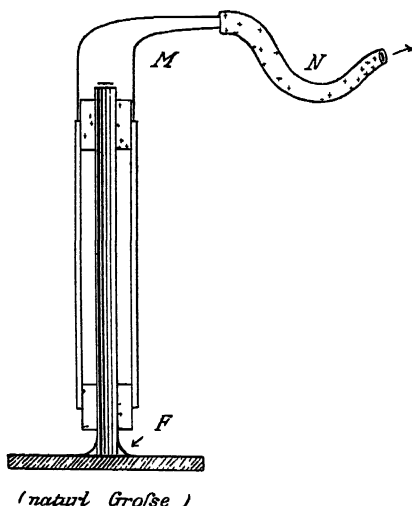



Abb 65
Fullung der polarimetrischen Capillare

langeren ist Bogenlicht vorzuziehen, man projiziert entweder mittels eines Brillenglases den positiven Krater auf die Eintrittsoffnung des Apparates und schaltet ein rotes Glas dazwischen oder benutzt Kohlenstabe die durch Einlegen in konz Kochsalzlosung im Vakuum entsprechend vorbereitet worden sind Zur Bestimmung der Dichte mußte in diesem Fall z B das Verfahren v Wartenbergs[187] benutzt werden

Bei der Fullung der Capillaren ist wie schon bemerkt darauf zu achten, daß sich keine Luftblaschen darin bilden welche den Versuch verderben Am einfachsten verfahrt man in folgender Weise (vgl Abb 65) Man bringt eine Spur Vaselin auf die eine Basis der Capillare, etwa in die Mitte zwischen Rand und Bohrung und legt nun das oben erwahnte Deckglaschen auf, nach leichtem Druck mag das Vaselin ein Drittel der Beruhrungsflache von Deckglas und Capillare ausfullen Hierauf steckt man die Rohre M uber das so adjustierte Ende der Capillare senkt das andere

---

[186] Donau, M **29** (1908) S 333 Bezugsquelle Carl Zeiss, Jena
[187] B **42** (1909) 1126 oder Stahler-Tiede-Richter II, 2, 731

Ende in den z B auf einem Objekttrager befindlichen Tropfen F und saugt mittels des Schlauches N vorsichtig so lange, bis die Flussigkeit das Deckglas beruhrt Hierauf wird die Capillare vom Objekttrager abgehoben und auf der Unterseite mit einem zweiten Deckglaschen verschlossen

2a Da bei sehr vielen polarimetrischen Versuchen keine agressiven Flussigkeiten zur Anwendung kommen, kann man auch Metall-(Messing-) rohren benutzen, die ein geschickter Institutsmechaniker leicht herzustellen vermag Sie werden der Lange nach aus zwei Teilen zusammengelotet, erhalten eine Bohrung von 1 mm Ø und fassen daher bei 10 cm Lange etwa 8 mm³ An den Enden ist das Rohr mit Spiegelplatten verschlossen, die wie bei den gebrauchlichen großeren Rohren mittels einfacher Fassungen angepreßt werden Damit sich das Rohr beim Anfassen nicht erwarmt, erhalt es eine Korkhulle Die Fullung geschieht, wie unter 1 angegeben Fur saure Losungen durften sich Hartgummirohren herstellen lassen Zur Entfernung von Luftblaschen kann evtl die Zentrifuge verwendet werden

3 Einen einfachen Apparat, der mit weißem Licht arbeitet, hat C Neuberg angegeben[188]

§ 33. Grundlagen der Nephelometrie.

Die Bestimmung der Masse sehr kleiner Niederschlagsmengen ist durch vergleichende Messung der Trubung moglich, die die betr Niederschlage hervorbringen, wenn sie in einer klaren Flussigkeit gleichmaßig verteilt sind Derartige Bestimmungen sind schon seit langem im Gebrauch, denn Gay-Lussac, Mulder (1859) und Stas (1867) haben sich bereits der Methode der Trubungsmessung bedient Neuere Apparate ruhren von Th W Richards und Wells, ferner von Kober, Dienert, Bloor, Baudouin und Bénard und W Mecklenburg her, endlich haben in jungster Zeit H Kleinmann und C Pulfrich vorzugliche Instrumente dieser Art angegeben[189]

Da die Nephelometer wesentlich auf dem Prinzip der Colorimeter beruhen und die Colorimetrie nicht in den Rahmen dieses Buches gehort, durften folgende kurze Angaben genugen, sie sind dem unten zitierten Beitrag entnommen und beziehen sich in erster Linie auf das Kleinmannsche Nephelometer, das in jungster Zeit namentlich zu physiologisch-chemischen Zwecken Anwendung findet

Das Kleinmannsche Nephelometer[190] ist ein fur die Zwecke der nephelometrischen Messung umgebautes Duboscqsches Colorimeter Der Umbau besteht, wenn man von verschiedenen kleinen Anderungen absieht, wesentlich darin, daß man die Beleuchtungsvorrichtung derart abandert, daß das Licht normal zur Achse der Tauchzylinder die trube Flussigkeit durchdringt Dadurch soll erreicht werden, daß nur das von den Teilchen der Trubung abgebeugte Licht zur Beobachtung gelangt Da man bei dieser

---

[188] Biochem Z **67** (1914) 102

[189] Uber die bis einschließlich zum Kleinmannschen Nephelometer angefuhrten Instrumente vgl Stahler-Tiede-Richter II, 2 (1925) S 804, ferner etwa noch Liesegangs Bericht (Wissensch Forschungsberichte VI, Steinkopf 1922) S 16 ff Uber das Pulfrichsche Instrument s Z f Instrumentenkunde **45** (1925) S 35, 61, 109, 521 C 1925, II, 218, 1926, I, 1238

[190] Biochem Z **99** (1919) 115, 135 und **137** (1923) 144 Bezugsquelle Schmidt und Haensch, Berlin, Prinzessinnenstr 16

Anordnung normal zum Tyndallstreifen beobachtet, so ist die Intensität des Tyndallichtes nach Lord Rayleigh direkt proportional der Anzahl der beugenden Teilchen n in der Volumseinheit der Lösung, proportional dem Quadrat des Volumens der einzelnen Teilchen v und umgekehrt proportional der 4. Potenz der Wellenlänge λ des Lichtes

$$J = \frac{n v^2}{\lambda^4} k$$

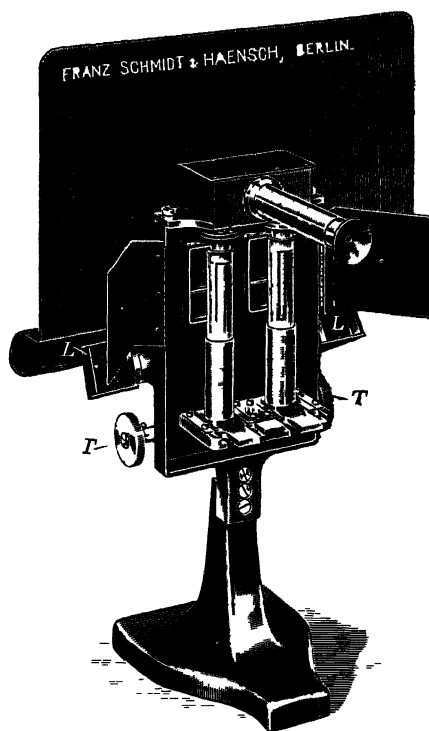



Abb. 66. Nephelometer nach Kleinmann.

Die Gesamtmasse der trübenden Teilchen in der Volumeinheit, also ihre Konzentration $c = n v s$, wenn s das spezifische Gewicht der Teilchen ist. Es folgt daher für J

$$J = \frac{c v}{\lambda^4 s} k$$

Vergleicht man zwei Medien, deren Trübung durch ein und denselben Stoff hervorgerufen ist, bei Beleuchtung mit derselben Lichtquelle, so kann man s und λ in die Konstante einbeziehen

$$J = c v k_1$$

Die Intensität des von einem Raumelemente des Tyndallstreifens parallel zur Achse der Tauchzylinder abgebeugten Lichtes ist dann also der Konzentration des die Trübung verursachenden Stoffes und der Teilchengröße proportional.

Die Intensität des gesamten, in dieser Richtung abgebeugten Lichtes ist ferner, wie Kleinmann mittels seines Nephelometers erwiesen hat, der Höhe der beleuchteten Flüssigkeitsschicht (der Höhe des Tyndallstreifens) proportional. Diese Gesetzmäßigkeit dürfte um so besser erfüllt sein, je geringer die Höhe der beleuchteten Flüssigkeitsschicht ist. Beim hier besprochenen Instrument beträgt die Höhe dieser Schicht maximal 45 mm und die Abweichungen von der besprochenen Gesetzmäßigkeit sind augenscheinlich kleiner als der durchschnittliche Fehler, der durch die Apparatur usw. verursacht wird. Man kann also für dieses Nephelometer, wenn h die Höhe der beleuchteten Flüssigkeitssäule ist, die Intensität I des gesamten in der Richtung der Achse der Tauchzylinder abgebeugten Lichtes gleichsetzen

$$I = c \cdot v \cdot h \cdot k_2$$

Kleinmann stellt nun, um die Unbekannte v zu eliminieren, die zu vergleichenden Lösungen unter Einhaltung völlig analoger Bedingungen her und erreicht dadurch, daß das Volumen v der die Tyndallerscheinung hervorrufenden Teilchen in beiden Lösungen dasselbe ist. Wenn man dann durch Veränderung der Höhen h die Intensität des von den beiden Lösungen ausgesandten Tyndallichtes gleich gemacht hat, $I = I_1$, dann ergibt sich die Konzentration der zu untersuchenden Lösung an trübendem Stoff zu

$$c = \frac{h_1}{h} c_1$$

Die Konzentration der Vergleichslösung (c_1) wird natürlich als bekannt vorausgesetzt.

Die Konzentrationen der Lösungen verhalten sich mithin umgekehrt wie die Höhen der beleuchteten Schichten, wodurch sich diese nephelometrische Gesetzmäßigkeit in völliger Analogie mit dem entsprechenden Gesetz der Colorimetrie befindet.

Die Gültigkeit dieses Gesetzes hängt jedoch von der Realisierbarkeit der Forderung der gleichen Teilchengröße in den verglichenen Lösungen ab. Und es ist von vornherein einzusehen, daß das Einhalten dieser Bedingung in verschiedenen Fällen verschiedene Schwierigkeiten bereiten wird und daß es auch Fälle geben wird, in denen man sie nicht erfüllen kann. So gibt Kleinmann an, daß sich die Fällung der Phosphorsäure mit Strychninmolybdanreagens zur nephelometrischen Bestimmung vorzüglich eignet, während Silberchloridsuspensionen von gleicher Teilchengröße sehr schwierig herzustellen sind.

Die Eignung einer Reaktion zur nephelometrischen Auswertung muß also in jedem Einzelfall erwiesen werden.

Wir fügen die Abbildung (66) des Kleinmannschen Instruments bei und verweisen im übrigen auf die eingangs erwähnte Literatur.

§ 34. Molekulargewichtsbestimmungen.

I. Nach Barger-Rast.

1. Die Methode von Barger zeichnet sich durch eine besonders einfache Apparatur aus, man braucht nur eine Petrischale und ein Mikroskop. Die von Rast eingeführten Verbesserungen erleichtern die Manipulationen und ermöglichen die Erreichung größerer Genauigkeit[191].

---

[191] B. **37** (1904) 1754, Abderhalden, Handb. d. biochem. Arbeitsmeth. VIII (1915) I, B. **54** (1921) 1979.

Das Prinzip ist folgendes: „Hat man in einer Capillare Tröpfchen einer abwechselnd osmotisch stärkeren und schwächeren Lösung, so sucht sich die Konzentration derselben auszugleichen, indem von den verdünnteren Tröpfchen Lösungsmittel auf die konzentrierteren isotherm hinüberdestilliert, da die schwächeren Lösungen die größere Dampfspannung besitzen. Die stärkeren wachsen also auf Kosten der schwächeren, was man im Mikroskop verfolgen kann, bei Wasser dauert es Tage, bei Alkohol Stunden, bei noch flüchtigeren Lösungsmitteln Minuten. Man kann auf diese Weise eine Objektlösung für osmotisch stärker oder schwächer als eine bekannte Vergleichslösung eines anderen Stoffes erklären, in eine osmotische Skala einordnen und nötigenfalls durch eine zweite Unterteilung die Grenzen noch enger ziehen. So erfährt man die Normalität der Lösung.

Ein unscheinbarer, aber großer Vorzug dieser Methode, den mit ihr keine andere teilt, ist der, daß sie keine peinlich gereinigten und getrockneten Lösungsmittel erfordert, ja sogar beliebige Gemische als Lösungsmittel zu verwenden gestattet, ist es ja doch nur notwendig, daß Objekt- und Vergleichslösung aus der gleichen Flüssigkeit hergestellt werden. Auch Barger hebt schon mit Recht als einen Hauptvorzug hervor, daß sie das fast alle organischen Körper lösende Pyridin zu verwenden gestattet, das für ebullioskopische Zwecke sehr schwer genügend rein zu erhalten ist und für kryoskopische unbequem tief gefriert.

2. Beschreibung der Methode. Die wirkliche Länge der Tropfen ist an sich gleichgültig, es interessieren hier nur ihre Änderungen. Darum genügt es, wenn ein Ende festgelegt wird, das andere gegen eine Strichmarke zu messen, die man in der Nähe des Meniscus anbringt. Eine solche Marke, die gleichzeitig mit dem Meniscus im Gesichtsfeld scharf erscheint, herzustellen, ist allerdings nicht möglich, aber auch gar nicht nötig, es genügt ja vollauf, wenn Meniscus und Marke nacheinander scharf eingestellt werden können, da das Okularmikrometer zwischen beiden vermittelt. Als Marke dient ein Strich auf einem Glasstreifen („Meßplatte"), auf den die Capillare aufgeklebt wird.

Das Festlegen des einen Tropfenendes endlich beruht auf folgender Erscheinung: wenn man eine Capillare nochmals (bis auf Haarfeinheit) auszieht, dann in der feinausgezogenen Strecke abbricht, Flüssigkeit in dieselbe einschießen läßt und schließlich mit dem feinen Ende den Saum einer Flamme berührt, so schmilzt dasselbe zu, ohne daß die Flüssigkeit zurückweicht; es bildet sich nur ein winziges Bläschen und der Flüssigkeitstropfen ist unverrückbar festgelegt.

Meßplatten. Man verwendet Glasstreifen 1—2 cm breit, 17 cm lang; als Strichmarke eignet sich ein mit Canadabalsam aufgeklebtes schwarzes Haar, das durch ein Deckgläschen geschützt wird, oder die Bruchkante eines umgekniffenen Stückchens Stanniol, das in gleicher Weise aufgeklebt wird, oder endlich lediglich ein Deckgläschen, dessen Ränder mit Canadabalsam überstrichen werden.

Petri-Schalen. Zur Verbesserung der optischen Definition und des Wärmeausgleichs mißt man nach Barger die Röhrchen in eine mit Wasser gefüllte Petri-Schale eingelegt. Eine solche ist leicht zu fertigen, indem man auf einen Glasstreifen, 4 cm breit, 20 cm lang, 4 Glasstäbe als Rand mit Wachs aufklebt. Solche Streifen sind nie ganz eben; die konkavere Seite des Streifens soll nach unten gekehrt sein, da sie sich auf dem anzupassenden Objekttisch strenger schiebt. Die Petri-Schalen oder die Meßplatten tragen Nummern.

Capillaren. Diese sollen ½—1,2 mm äußere Dicke haben, 20—30 cm lang und glatt abgeschnitten sein. Die Herstellung erfolgt durch zwei Personen aus gewöhnlichen Glasröhren, ein Auszug liefert 3 m Capillare. Es ist nicht notwendig, daß dieselben überall gleich dick sind, es ist sogar bequemer, wenn sie sich an einem Ende etwas erweitern."

Mikroskop Rast verwendet ausschließlich Objektiv 3, Okular 4 (Leitz) (Vergroßerung 105fach) Dem entpricht etwa Zeiss Okular 3, Objektiv B oder 4—A

3 „Ausfuhrung Skala der Vergleichslosungen Man verdunnt eine 1 n-Losung mit Hilfe einer Burette oder Pipette auf 0,2, 0,4, 0,6 und 0,8 n [192]

Fullen der Rohren Man verschließt die Capillare rechts mit dem angehauchten Finger, laßt durch Luften des Fingers links etwa 5 cm Vergleichslosung aufsteigen, dann durch Heben und Neigen 3—4 mm Luftblase und schließlich 4—5 cm Objektlosung eintreten Diese laßt man 3 cm weit ins Rohr hineingleiten, schmilzt rechts zu und zieht das linke Ende fein aus (uber einem 3 mm hohen Flammchen erhitzen, außerhalb desselben ausziehen) Dann bricht man links ab, so daß 2 cm des Ausgezogenen stehen bleiben, und schmilzt dies am Ende zu Dann zieht man auch rechts fein aus bricht rechts ebenso lang ab und laßt die Flussigkeit zurucksinken, bis sie in die feine Spitze links einschießt (deren zugeschmolzenes Ende wird mit dem Fingernagel abgebrochen) Dann beruhrt man den Saum einer Flamme[193] erst mit dem linken außersten Ende, dann mit dem rechten Das Ausziehen und Zuschmelzen der rechten Seite wird meist einmal wiederholt, da das leere Ende zu lang ist

Einlegen der Rohren Die Rohre wird auf die Meßplatte gelegt, so daß das Ende des Objekttropfens $^1/_2$ mm nahe an der Strichmarke liegt, und mit weichem Wachs rechts und links festgeklebt Das Ganze legt man — Capillare nach unten — in eine Petri-Schale ein und fullt mit destilliertem Wasser, das im Zimmer gestanden hat Nach 5—10 Minuten mißt man mittels eines Okularmikrometers den Abstand des Meniscus des Objekttropfens vom Strich oder Stanniolrand So mißt man die erste Serie durch

In erster Serie kann man nach 3—12 Stunden die zweite Messung vornehmen und hat dann die Losung zwischen zwei Grenzen eingeschlossen, die um 0,2 n auseinanderliegen, was oft schon genugt Anderntalls teilt man das Intervall nochmals in 2 oder 5 Stufen und laßt jetzt uber Nacht stehen, bei uber 60⁰ siedenden Losungsmitteln 2 Tage

Die Veranderungszahlen bilden durchaus nicht immer eine gerade Linie, dies kommt von der wechselnden Große der Luftblase her, durch die die Dampfe der Flussigkeit hindurchdestillieren mussen, der Sinn der Veranderungen ist jedoch stets richtig

Es kommt weniger auf große Peinlichkeit der Ausfuhrung an als auf die Sicherheit der Vermeidung von Verwechselungen Man wahle deshalb stets eine Vergleichslosung von anderer Farbe als die Objektlosung und wende die Objekttropfen stets auf dieselbe Seite, z B die linke, so daß sie also im Gesichtsfeld rechts erscheinen Als vorzugliche Urtitersubstanz diene Azobenzol, dessen glatte Krystalle sehr sauber uber Glanzpapier und durch Flaschenhalse gleiten, nur bei roten Objektlosungen verwende man Naphthalin Als Losungsmittel sind alle niedrig siedenden geeignet, insbesondere auch Ather (gewohnlich), der sich durch schnellen Eintritt der Veranderungen auszeichnet, Essigather, Aceton, Schwefelkohlenstoff, 90⁰/₀iger Alkohol Hohes Losungsvermogen besitzt pyridinhaltiges Aceton Doch beachte man, daß bei Herstellung der Losungen mit Losungsmitteln, die nicht streng konstant sieden, Erwarmen unmoglich ist, da sie sich sonst fraktionieren

4 Die Herstellung der Objektlosungen Bei geringen Substanzmengen ist die Fehlergrenze nicht mehr durch die Molekulargewichts-Bestimmung, sondern durch die Herstellung der Objektlosungen bedingt Diese geschieht bei kostbaren Substanzen in einer Glasrohre von 3 mm Lumen und etwa 15 cm Lange durch Einwagen der Substanz (einige Milli-

[192] Unter Normalitat ist wie bei Messungen der Gefrierpunktserniedrigung zu verstehen 1 Mol pro Kilogramm Losungsmittel

[193] Bei Pyridin 2 cm hoch, sonst kleiner

gramm) und des Lösungsmittels (50—100 mg). Man füllt die Substanz ein, schüttelt sie zu Boden und reinigt, wenn nötig, die Wandung mit Holzdraht. Dann zieht man das obere Ende mäßig aus, so daß man die Capillare noch einführen kann, bricht ab, wägt, bringt das Lösungsmittel mittels einer ganz neuen Capillarpipette ein, wägt und schmilzt oben zu. Nach dem Zuschmelzen ist natürlich auch das Erwärmen erlaubt. Zum Gebrauch bricht man das Ende ab und schmilzt hernach wieder zu.

Die Veränderungen durch Wärmeausdehnung kann man vernachlässigen, wenn im Raume die Temperatur auf 1—2⁰ gleich bleibt.

Entscheidung über das einfache oder doppelte Molekulargewicht läßt sich stets durch die erste Serie, also in einem halben Tag herbeiführen. Bedarf 5—10 mg. Zur Aneignung der Methode empfiehlt sich als Objektlösung eine 0,5-n Lösung von Naphthalin in Essigäther (3,2 g in 50 g).

Sehr geeignete haltbare Skalen stellt man dadurch her, daß man sie auf langhalsige Ampullen füllt. Eine solche hat etwa 2 cm³ Inhalt und einen Hals von etwa 16 cm Länge und solcher Weite, daß man eine Capillare eben noch einführen kann; nach jedesmaligem Gebrauch wird der Hals zugeschmolzen. Sie werden aus Glasrohr von 1,5 mm lichter Weite durch Aufblasen einer Kugel gefertigt. Zur Füllung pumpt man die Ampullen luftleer und schmilzt den Hals an einer verengten Stelle ab. In eine Flasche eingestoßen, füllen sich diese Ampullen von selbst, indem die Spitze abbricht. Der Hals ist leerzusaugen. Die Lösungen müssen einzeln auf der chemischen Wage hergestellt werden (für das Lösungsmittel genügt die halbanalytische). Für beinahe alle Zwecke genügt eine einzige Skala, nämlich eine Pyridin-Skala. Pyridin erfordert stets einen Tag (besser 3—5 Tage) Wartezeit.

In zweiter Serie müssen natürlich alle Lösungen einzeln auf der chemischen Wage mit exsiccatortrockenen Substanzen hergestellt sein und bei den Ablesungen genau gleiche Temperaturen herrschen, dann werden aber Resultate von ähnlicher Genauigkeit leicht erreicht.

Bei schwerer flüchtigen Lösungsmitteln (Wasser, Ameisensäure usw.) kann man nach B a r g e r die isotherme Destillation durch Erwärmen sehr unterstützen. Auch hier bringt das Rast-Verfahren eine große Vereinfachung: bei B a r g e r s Verfahren zwingen nämlich die beim Abkühlen auftretenden Kondensationen in den trennenden Luftblasen dazu, im Strome siedenden Wassers unter dem Mikroskop zu messen und die Veränderungen abzuwarten. Hier genügt es dagegen, die Meßplatten in den Trockenschrank zu bringen und nach der Abkühlung wieder zu messen. Die Änderungen sind viel zu groß, als daß sie durch so kleine Störungen verwischt würden. Die Befestigung der Capillare geschieht in diesem Falle durch Festschmelzen des freien Endes an der schmäler zu wählenden und zur Spitze ausgezogenen Meßplatte.

Noch etwas verfeinern läßt sich die Methode durch eine Abänderung, die aber wesentlich mehr Ablesungen erfordert. Man gibt nach dieser nicht einen, sondern mehrere lange Tropfen analog der ursprünglichen B a r g e r schen Methode in die Röhre und muß jetzt natürlich von jedem Tropfen Anfang und Ende gegen einen Fixpunkt messen. Um eine an unverwechselbaren Fixpunkten reiche Meßplatte herzustellen, muß man dieselbe ihrer ganzen Länge nach mit einem unregelmäßigen, charakteristischen, klar durchsichtigen Muster belegen.

Diese Anforderungen erfüllt sehr gut ein Muster von Glasfäden, das folgendermaßen hergestellt wird. Man bestreicht die Meßplatte dünn mit Canada- oder Copaivabalsam und knüllt dann über ihr etwas Glaswolle zwischen den Fingern. Um passende Dichte der Bestreuung zu erzielen, legt man sie einmal unter das Mikroskop. Das Gesichtsfeld soll immer nur einige Fäden zeigen, die mit einigen Strichen notierbar sind; ihre Enden und Schnittpunkte liefern die Fixpunkte. Zweifarbigkeit des Musters erreicht man durch Bestreuen mit kurzgeschnittenen feinsten Metalldrähten,

sie erhoht die Wiedererkennbarkeit Man laßt das Harz im Trockenschrank erhärten und langsam abkuhlen

Man verwendet 7 Tropfen von etwa 1,5 cm Lange und mißt die inneren funf Die trennenden Luftblasen macht man 1—2 mm lang Nur ein Endtropfen kann festgelegt werden Am anderen Ende darf das Rohr niemals kurzerhand zugeschmolzen werden, sondern muß vorher, wie beschrieben, ausgezogen sein, andernfalls neigen die Luftblaschen dazu, sich langzuziehen Man lege Wert auf ubersichtliche Skizzierung der Gesichtsfelder mit den Tropfenenden Die Fixpunkte werden auf der Skizze mit Farbstift markiert Man beachte ferner, daß eine Ablesung gegen einen Fixpunkt, der im Tropfen liegt, +, gegen einen solchen in der Luftblase — ist Das Okularmikrometer muß sehr lange Striche haben, am besten ist ein solches, dessen Teilung ein Quadrat bedeckt

Mittels dieser Verfeinerung gelang es bei $^{n}/_{5}$-Losungen noch 1 % Differenz nachzuweisen (Harnstoff in 90%igem Alkohol, die eine Losung wurde aus einem Teil der andern durch Zusatz von 1 % Losungsmittel hergestellt) und bei einer Konzentration von $^{n}/_{100}$ und 8 % Differenz die Tropfen noch im richtigen Sinn in zwei ausgesprochene Serien zu scheiden"

5 Versuche Als Ursubstanz sei Azobenzol, als Probesubstanz Naphthalin empfohlen, als Losungsmittel Essigather Vom Naphthalin nimmt man z B eine 0,45 molare Losung, vom Azobenzol wird eine Skala hergestellt, d h Losungen von 0,1, 0,2, 0,3 usw bis 0,7 Normalitat Bei den Versuchen wird sich zeigen, daß die 0,4 n-Losung Losungsmittel an die Objektlosung abgibt, wahrend die 0,5 n-Losung Losungsmittel aufnimmt Fur viele Zwecke wird diese Feststellung genugen, evtl sind die Versuche mit der Reihe 0,42, 0,44, 0,46, 0,48 fortzusetzen

Wegen ihrer großen Genauigkeit und — wie bereits Barger hervorhebt — Unabhangigkeit von den besonderen Eigenschaften des Losungsmittels, eignet sich die beschriebene Methode hervorragend zur Untersuchung von Assoziationen[194]

II. Nach K. Rast.

Rast[195] hat im Campher ein Losungsmittel gefunden, das sich durch eine so hohe Depression auszeichnet, daß es die Moglichkeit eroffnet, statt des Beckmann-Thermometers ein gewohnliches, in ganze Grade geteiltes Thermometer zu benutzen und die Messung im Schmelzpunktapparat vorzunehmen Die Gefrierpunktdepression des Camphers betragt namlich 40⁰ fur ein Mol im Kilogramm Losungsmittel, d h fur „eine Normalitat", wahrend die betreffenden Zahlen z B fur Benzol 5⁰, fur Wasser nur 1,86⁰ sind Auch besitzt der Campher ein hervorragendes Losungsvermogen Man bestimmt den Schmelzpunkt unter den ublichen Vorsichtsmaßregeln, auf die z B S 48ff hingewiesen worden ist

---

[194] Die fur die Rastschen Methoden erforderlichen Behelfe liefert Goetze, Leipzig, Nurnberger Straße 56

[195] B 55 (1922) 1051, 3727

Erstes Verfahren „Man schmilzt einige Milligramme Substanz mit der 10—20fachen Menge Campher in einem sehr kleinen, mit Bichromat und Schwefelsaure gereinigten Proberohrchen zusammen, nimmt von dem erstarrten Schmelzkuchen etwas mittels eines Mikrospatels[196] heraus und bestimmt davon den Schmelzpunkt

Das Proberohrchen wird auf der Wage in die Bohrung eines Korkes gesetzt Nach dem Einwagen der Substanzen wird es durch einen Kork verschlossen, in den eine zugespitzte Stricknadel gesteckt ist Durch Eintauchen in ein kleines Bad aus heißer Schwefelsaure oder Paraffin wird der Inhalt geschmolzen und gemischt Dies dauert nur einige Sekunden Die hierbei oben ansublimierenden Spuren Campher wurden anfanglich nach ihrer Entfernung zurückgewogen, doch zeigte sich, daß sie niemals einen merkbaren Fehler verursachen Die Masse wird nun herausgestochen, wobei die eigentumliche Weichheit des Camphers sehr zustatten kommt, und auf ein Achatschalchen oder Uhrglas gegeben Man druckt nun ein dunnwandiges Schmelzpunktrohrchen gegen die Korner, schiebt diese dann mittels eines Glasstabchens hinab und druckt sie zusammen Das Rohrchen wird nun in die seitliche Öffnung eines Schmelzpunktapparates eingefuhrt oder besser 2 cm uber der Substanz capillar ausgezogen und mittels der etwa 15 cm langen Capillare mit Schwefelsaure an das Thermometer angeklebt

Die Mischung beginnt schon weit unter dem Schmelzpunkt auszusehen wie tauendes Eis, um schließlich zu einer truben Flussigkeit zu werden, in der man mit Hilfe einer Lupe scharf ein zartes Krystallskelett sieht, das anfanglich die ganze Schmelze durchsetzt, bei langsamer Temperatursteigerung aber sich von oben her auflost Das Verschwinden der letzten Krystallchen am Boden bezeichnet den richtigen Schmelzpunkt

Es ist nach Rast uberflussig, Korrekturen fur den herausragenden Faden oder Normalthermometer anzuwenden, da es sich ja nur um Differenzbestimmungen handelt

J Houben[197], der die Anwendbarkeit des Verfahrens auf nicht zu leicht fluchtige Flussigkeiten erwiesen hat, empfiehlt hingegen Normalthermometer zu benutzen, da gewohnliche Instrumente oft ungleiche Intervalle aufweisen

Zweites Verfahren Herstellung der Losungen Es hat sich gezeigt, daß man die Capillaren ohne Gefahr fur die Genauigkeit etwas weiter wahlen darf als gewohnlich, namlich mit einem Lumen von 2—3 mm Außerdem laßt man sie sich gegen das offene Ende konisch erweitern, so daß sie die Gestalt der Abb 67 bekommen Dagegen ist Dunnwandigkeit und abgerundete Bodenform nach wie vor unerlaßlich Zum Einfullen dient ein Mikrospatel (Abb 68)

Die Capillare wird senkrecht in die Bohrung eines Korkes (außerhalb der Mikrowage) gesetzt Die Substanz muß vom Spatel auf den Boden der Capillare frei fallen Dann gibt man den Campher hinzu, schiebt die Kornchen desselben mittels eines nicht abgerundeten Glasstabchens die Wandungen hinab und druckt sie auf dem Boden zusammen, was sich sehr reinlich ausfuhren laßt Zwischendurch wird die Capillare jedesmal auf der Mikrowage liegend gewogen Zum Schlusse wird die Capillare zuge-

---

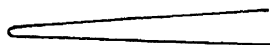
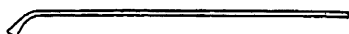
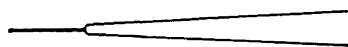
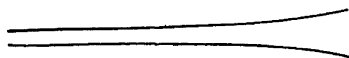
[196] Aus hartem Messingdraht durch Plattschlagen und Feilen leicht zu fertigen

[197] J pr [2] 105 (1923) 27

schmolzen und wie gewöhnlich zu einem Faden ausgezogen, der mit Schwefelsäure an das Thermometer angeklebt wird (Abb. 69). Durch Schmelzen und Wiedererstarrenlassen wird der Inhalt gemischt.

Zum Anfassen bei der Wägung dient die Holtzsche Pinzette[198] oder auch ein kurzes Glasstäbchen, das am Boden angeschmolzen ist und mit den Fingerspitzen gefaßt werden darf (Abb. 70). Die hier gezeichneten Glasformen lassen sich unschwer durch Ausziehen eines Reagensglases über der Schnittbrennerflamme und Abschneiden mittels eines scharfen Glasmessers erhalten; sie sind selbstverständlich, peinlich vor Staub geschützt, aufzubewahren. Auch ein Einfülltrichterchen der Abb. 71 leistet ab und zu gute Dienste.

Eine leichte wulstige Verdickung des Bodens der Capillare läßt sich meist nicht vermeiden und schadet auch nichts.

Die Höhe des Schmelzgutes in der Capillare darf nicht 2 mm überschreiten; 3 mm Höhe bergen schon die Gefahr eines Fehlers

Zur Molekulargewichtsbestimmung nach K. Rast.

in sich. Man nehme daher so wenig Substanz, als man überhaupt einzufüllen imstande ist ($^1/_5$—$^1/_3$ mg) und in der Regel 2—3 mg Campher.

Als Übungsmaterial empfiehlt Rast Naphthalin, Sulfonal, Acetanilid. Man findet z. B. Molekulargewichte von 126 (statt 128), 225 (228), 142 (135)[199].

Über weitere Methoden der Mikromolekulargewichtsbestimmung vgl. das Kapitel „Spezifisches Gewicht" (§ 30) und die Literatur[200].

A. Zinke verwendet Perylen als Lösungsmittel[201].

---

198 Bezugsquelle Bender & Hobein, München.

199 Über neuere Erfahrungen mit den Rastschen Methoden s. u. a. W. S. Ssadikow und A. K. Michailow, Biochem. Z. **150** (1924) 368; C. 1924, II, 1960, 1926, I, 815. Hrymakowski und Rychter, C. 1926, I, 1867.

200 Pregl, O. M. 194; R. Höber, Physikal. Chem. d. Zelle 61. Leipzig u. Berlin 1914. Sehr naheliegend ist die Anwendung des Viktor Meyer- oder des A. W. Hofmann-Apparates für Temperaturen von z. B. 100—150° #.

201 B. **58** (1925) 2386.

C. Präparativer Teil.

§ 35. Allgemeines.

1 Es liegt in der Natur der praparativen Methoden, daß sie sich an die qualitativen und quantitativen Verfahren anlehnen, namentlich an die letzteren, da ein praparatives Verfahren im allgemeinen um so besser ist, je vollstandiger der Stoff abgeschieden wird, dessen Gewinnung man anstrebt Naturlich werden sich gegenuber dem Makroverfahren Unterschiede ergeben, doch lassen sich hiefur wenig allgemeine Anhaltspunkte anfuhren Mit der Kostbarkeit des Materials, die in vielen Fallen zur Anwendung der Mikromethode zwingen wird, treten selbstverstandlich Fragen in den Hintergrund, die bei der gewohnlichen Makroarbeit oder in der Technik in Betracht kommen konnen, wie z B die Frage der Menge des erforderlichen Losungsmittels In Fallen, wo man einen großen Uberschuß an diesem anwendet, wird namentlich großes Gewicht auf seine Reinheit zu legen sein

Auch bei den praparat Methoden ist die richtige Dosierung die erste Bedingung fur ein erfolgreiches Arbeiten Im folgenden seien einige Anhaltspunkte uber die wichtigsten Abscheidungs- und Reinigungsverfahren so weit zusammengestellt, als sie in den Rahmen des Buches gehoren und nicht schon in den vorangehenden Paragraphen erortert worden sind Wer Freude und Interesse an der Mikroarbeit hat, wird sich an der Hand des Angegebenen leicht zurechtfinden

2 Die Wagung des Rohmaterials und die des gewonnenen Stoffs wird meist auf einer gewohnlichen Analysenwage vorgenommen werden, da die Ablesung der ganzen Milligramme ausreichen durfte Wer viele derartige Versuche ausfuhrt, kann zwecks Zeitersparnis eine Hartmann-Braunsche Torsions- oder eine vereinfachte Salvioniwage benutzen Letztere wird so justiert, daß z B das zum Absaugen benutzte Donausche Schalchen die Wage annahernd zum Einspielen auf Null bringt [201a]

§ 36 Das Umkrystallisieren.

1 Uber das Preglsche Verfahren, vgl die Originalmitteilung [202], daselbst findet man auch die Beschreibung der dem Haushoferschen Mikrofiltrierapparat nachgebildeten Schwingerschen Nutsche

2 Sehr vorteilhaft erweist sich die Zentrifuge bei der Trennung von Krystallen und Mutterlauge Man kann z B die Strzyzowskischen Trichter benutzen (S 46) oder nach Pregl Trichter und Filtratsammelgefaß zu einem einfachen Apparatchen, der Zentrifugalnutsche, vereinigen Naheres a a O [203]

[201a] Beschreibung Praktikum S 55, Methoden S 251 ff
[202] Pregl, O M S 204, abgedruckt im Praktikum S 33
[203] Mch II (1924) 76

3 Gelegentlich ist es von Vorteil, den Krystallbrei, dessen Mutterlauge entfernt werden soll, auf eine z B zentimeterhohe Schicht kreisrunder Filtrierpapierscheibchen zu streichen, die man dann auf den Boden eines zylindrischen Zentrifugengefaßes bringt Als oberstes Scheibchen dient ein gehartetes Filterchen Man bedeckt evtl die Substanz selbst noch mit einem solchen Scheibchen, legt, wenn notig, nochmals gewohnliches Filtrierpapier darauf und beschwert schließlich das Ganze mit einem massiven Glas- oder Bleizylinderchen, das gut in den Zentrifugierzylinder paßt Wird hernach zentrifugiert, so werden die Krystalle sehr vollkommen von der Mutterlauge befreit

4 Bei leichtloslichen Substanzen kann es sich empfehlen, das Absaugen der Krystalle in dem Mikrobecher vorzunehmen, in

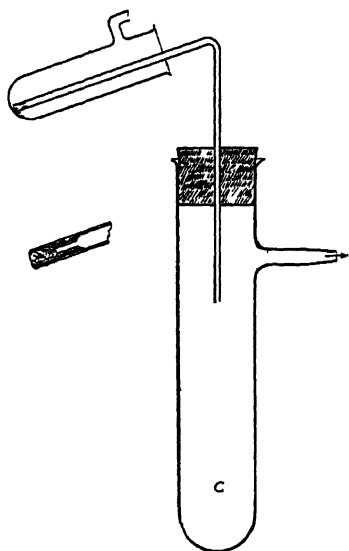



Abb 72 Absaugen der Krystalle im Mikrobecher

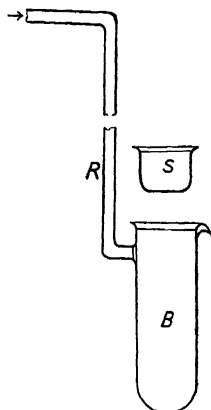



Abb 73 Mikrobecher mit Ansatzrohr und Deckel

dem das Umkrystallisieren bewerkstelligt wurde Dies ist folgendermaßen leicht zu erreichen In ein Rohrchen von 1 mm Lumen (Abb 72) bringt man ein winziges Bauschchen Asbestwolle, die am Ende festgeschmolzen wird, wie die Nebenabbildung in dreifacher Vergroßerung zeigt, durch kurzes Erhitzen des Rohrendes, das man drehend in die Mikroflamme bringt, gelingt dies rasch Das Rohrchen wird, wie aus der Abbildung ersichtlich, gebogen und mit der Absaugevorrichtung verbunden, deren seitliches Ansatzrohr zur Pumpe fuhrt Indem man die Krystalle mittels des Endes, wo die Asbestwolle sitzt, zusammenstreicht, sammelt man die Mutterlauge in dem Behalter c Zweckmaßig faßt man hierbei den Mikrobecher mit der linken, das Absaugerohr mit der rechten Hand,

bringt später einen Streifen * gehärtetes Filtrierpapier in die Krystallmasse, verschließt mittels eines Korkes und überläßt das Röhrchen einige Stunden sich selbst. Statt des gehärteten Papierstreifchens kann bei sehr kleinen Mengen ein (gereinigter) Zwirnfaden gute Dienste leisten. An Stelle der Absaugevorrichtung (Abb. 72) wird oft auch eine Glascapillare, die am Ende in eine Spitze ausgezogen ist, ausreichen, man kann sie etwa horizontal in den Krystallbrei einlegen und durch Saugen mit dem Munde nachhelfen. Den Inhalt überträgt man durch Ausblasen in einen Mikrobecher. Das Einlegen des oben erwähnten Streifens * wird meist nicht zu umgehen sein. — Nach mehrmaligem Absaugen verstopft sich das Asbestfilter mitunter, man saugt dann etwas reines Lösungsmittel hindurch.

5. Soll die im Mikrobecher abgesaugte Substanz daselbst etwa rasch getrocknet werden, so kann durch das seitliche Ansatzrohr (Abb. 73) ein Luftstrom geleitet werden, der vorher eine Schwefelsaurewaschflasche (und ein Asbestfilter) passiert hat. Der Becher kann in diesem Fall auch ein Deckelchen erhalten, wie aus der Abbildung ersichtlich*, ist. Bringt man den Becher in ein (Schwefelsäure-) Bad, so ist eine annähernde Bestimmung des Schmelzpunktes möglich. (Vgl. Praktikum S. 138, 139.)

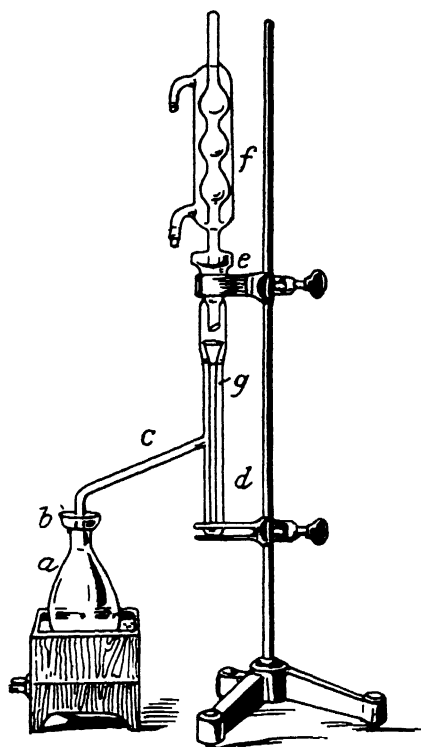



Abb. 74. Laquers Extraktionsapparat.

§ 37. Ausschütteln, Extrahieren.

1. Das einfachste Verfahren besteht darin, daß man die auszuschüttelnde Flüssigkeit mit dem Extraktionsmittel in der (kleinen) Proberöhre durchschüttelt und, falls keine gute Trennung der beiden Schichten spontan erfolgt, zentrifugiert. Hierauf wird die Lösung abgezogen, wobei man sich des capillaren Hebers S. 43 bedient. Natürlich kann man sich auch kleine Scheidetrichter anfertigen lassen, die so zu dimensionieren sind, daß sie in die

Zentrifuge passen[204] Zum Abdestillieren des Losungsmittels kann etwa der Gawalowskische Apparat, § 38, dienen, wenn man es nicht vorzieht, dasselbe einfach preiszugeben

2 Einen Mikroextraktionsapparat hat Fritz Laquer beschrieben[205] Durch das Rohr c (Abb 74) treten die (Ather-) Dampfe in das etwa 7 cm³ fassende Extraktionsgefaß d, der mit der Substanz beladene Ather tritt gleichfalls durch c in den Siedekolben a zuruck Die Glasschliffe b und e sind mit Hg gedichtet

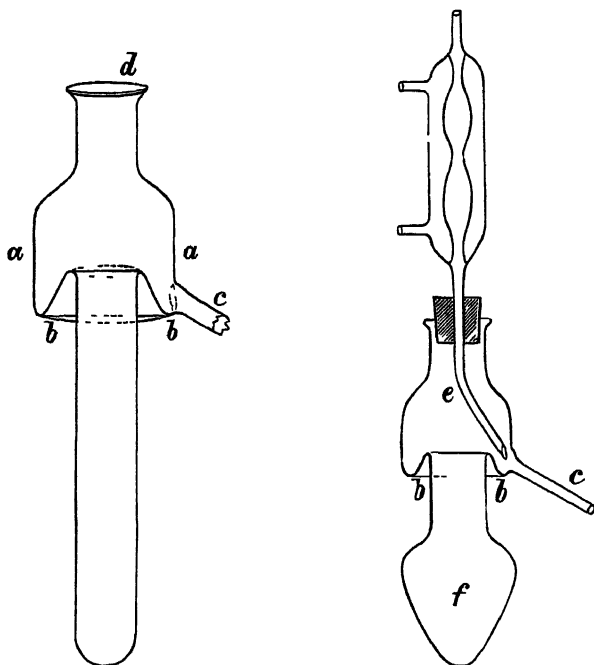



Abb 75 und 76 Gawalowskis Destillierapparate

Der in f kondensierte und durch g abfließende Ather tritt am tiefsten Punkt des Gefaßes D aus, das einen Durchmesser von 12 mm besitzt Zur Ausschaltung photodynamischer Wirkungen kann evtl ein federndes Schutzblech (dunnes Eisenblech) uber das Extraktionsgefaß geschoben werden — Der Apparat ist zunachst fur Milchsaurebestimmungen erdacht worden, durfte aber auch in anderen Fallen gute Dienste leisten Ubrigens lassen sich Mikroextraktionsapparate mit sehr einfachen Mitteln (Probeohren usw) improvisieren

[204] v Fellenberg, Mch II (1924) 24
[205] Z physiolog Ch **118** (1922) 215 durch C 1922, II, 973 Bezugsquelle F & M Lautenschlager, Frankfurt a M

§ 38. Mikrodestillation (Fraktionierung).

1 Apparate nach A Gawalowski[206] Die Konstruktion der Apparate ist aus den Abb 75 und 76 ohne weiteres verstandlich Das in halber naturlicher Große gezeichnete Proberohrchen (Abb 75) ist bei aa mit einer kropfartigen Erweiterung versehen, welche ein Ansammeln des Destillats in b und ein Abfließen durch c ermoglicht Die Offnung d wird mittels eines kleinen Trichterchens, einer Glaskugel oder nach Art der Abb 76 mittels eines Ruckflußkuhlers verschlossen Die eigentumliche Form des Kolbenraumes f schutzt gegen Uberkochen des Destillationsgutes Zur Erhitzung dient ein passendes Bad An Stelle des Korkes kann selbstredend auch ein Schliff angebracht werden

2 Von den anderen Apparaten, die fur ahnliche Zwecke vorgeschlagen worden sind[207], erwahnen wir die Preglsche Vorrichtung fur Vakuumdestillation kleiner Substanzmengen[208] Von hervorragender Bedeutung sind die A Stockschen Methoden zur experimentellen Behandlung fluchtiger Stoffe[209]

---

[206] Fr **49** (1910) 744

[207] Vgl etwa Methoden S 119 ff u Stahler-Tiede-Richter, II, 2, 783 ff , besonders aufmerksam gemacht sei auf P Gross u A H Wright, Journ Ind and Eng Chem **13** (1921) 701

[208] Pregl, O M 206

[209] B **47** (1914) 154, **50** (1917) 989, **51** (1918) 983, **53** (1920) 751, abgedruckt in den Methoden S 125 ff

Zweite Hälfte

Spezielle Mikrochemie.

A. Anorganischer Teil.

§ 39. Übersicht über die qualitativen Mikroreaktionen.

Im folgenden wird eine Zusammenstellung gegeben, die die überwiegende Mehrzahl der bisher vorgeschlagenen Mikroreaktionen enthält[210].

Natürlich wird man hierbei wieder vor die Frage gestellt: Wann soll eine Reaktion als „Mikroreaktion" bezeichnet werden? Feigl hat den Vorschlag gemacht[211], alle jene Reaktionen als „für mikrochemische Zwecke brauchbar" zu bezeichnen, die den Nachweis von Mengen bis zu 10 μg gestatten. Auf das Volumen ist dabei nicht Rücksicht genommen. Wie alle Einteilungen hat wohl auch diese ihre Vor- nnd Nachteile und vor allem ist eine strenge Unterscheidung kaum möglich. Z. B. wird man im allgemeinen geneigt sein, die sog. Tüpfelreaktionen, zu denen vor allem die Anwendung der Reagenspapiere führt, eher den Makro- als den Mikroreaktionen zuzuzählen. Trotzdem habe ich einige Tüpfelreaktionen in die Zusammenstellung aufgenommen, getreu dem schon an anderer Stelle aufgestellten Grundsatz, daß gerade eine zweckentsprechende Vereinigung von Mikro- und Makroarbeit angestrebt werden soll.

In den Tabellen bedeuten:

Bl	Blätter	Ndschl	Niederschlag	schw	schwarz
br	braun	Okt	Oktaeder	St	Sterne
dichr	dichroitisch	or	orange	Stb	Stäbchen
du	dünn	Pr	Prismen	Taf	Tafel (-n)
f	fein, form	Pu	Pulver	Taf	Täfelchen
ge	gelb	Py	Pyramiden	tess	tesseral
gr	grün	Q (q)	Quadrate, (-isch)	tetr	tetragonal
hx	hexagonal	R (r)	Rechtecke (-ig)	Tu	Tüpfelreakt.
kl	klein	reg	regelmäßig	verz	verzerrt
ku	kurz	rh	rhombisch	w	winkelig
m	meist	Rhb	Rhomboeder	Wu	Würfel
monokl	monoklin	ru	rund	X	X-formen
Ndl	Nadeln	s	seitig		

[210] Eine ähnliche tabellarische Übersicht enthalten die Wilhelm Behrensschen Tabellen, auf welche auch einige Male verwiesen wird.

[211] Mch. I (1923) 4.

Wo keine Farbe angegeben wird, ist die Erkennungsform farblos

Bei den Literaturangaben[212] gelten folgende Abkurzungen

Bs H Behrens-Kley, M A
Sch Schoorls B
H Haushofer
St Strengs Anleitung in Fuchs-Brauns, Bestimmung d Mineralien, Gießen 1907
W B Wilhelm Behrens, Tabellen z G b mikroskopischen Arbeiten, Braunschweig (Bruhn) 1892

Die Zahlen fur die Empfindlichkeitsgrenze sind leider nur bedingungsweise vergleichbar, Behrens bezieht sie immer auf Tropfchen von 1 mm³, Schoorl in der Regel auf eine eingedunstete feste Probe Eine Berucksichtigung der Feiglschen Vorschlage zur Kennzeichnung der Reaktionen (vgl S 3) ware naturlich außerst wunschenswert, ist aber allgemein wohl noch nicht durchfuhrbar, da die erforderlichen Daten vielfach fehlen

Fur die Elemente Cp, Dy, Er[212a], Eu, Gd, Ho, Sc, Tb, Tu und Yb scheinen keine Mikroreaktionen bekannt zu sein # Über Po vgl etwa Lattes und Lacassagne[212b]

Element	Ion	Erkennungsform bzw Reagens	Kurze Charakteristik	Empf Gr μg	Lit-Nachw
Aluminium	Al	Cs-Alaun	tess Okt, m verz	0 35	Bs 80
		K- „	„ „	0,1	Sch 97
		$(NH_4)_3AlF_6$	„ „ m reg	0 3	Bs 82
		AlO_3H_3 + Kongo	rot Ndschl	—	Bs 82
		„ „ Patentblau	bl „	—	Keisermann[213]
		AlO_3H_3 + Alizarin S	rot Ndschl	—	Atack[214]
		Al_2O_3	6s Taf	—	Rathgen[215]
		Morins Al	fluoresc Lsg	0,0001	Goppelsroeder Schantl[216]
		Tupfelreakt m	Alizarinpapier	0 15	Feigl[217]
Antimon	Sb	Cs-Chlorostibit	m 6s Taf	0,16	Bs 101
		Cs-Jodostibit	or „ „ u St	0 01	Sch 50
		-Oxalat	f Ndl	1	Bs 102
		Ba-Antimonyltartrat	sechs Taf	1	103
		Na-Antimonat	tetr Pr, Linsen	0 5	102
		-Oxyd	Wu, Okt, Korner	—	H 14
		-Sulfid	or Ndschl	0 001	Emich[218]
		Pyrogallolvbdg	kl kantige Kr	0 7	Feigl[219]
		Tu m P-Mo-Saure	bl Fbg	0 2	[220]
		Urotropin			H J Cole[220a]

[212] Vgl die Liste der Abkurzungen [212a] Vgl Bs 122 [212b] C 1924, I, 1982
[213] Koll-ch Beih I (1910) 432 [214] Fr 58 (1919) 363 [215] Fr 53 (1914) 33
[216] Mch II (1924) 174 [217] Mch I (1923) 18 [218] A 351 (1907) 426
[219] Mch I (1923) 75 [220] Mch I (1923) 4 [220a] C 1923, IV, 559

Element	Ion	Erkennungsform bzw Reagens	Kurze Charakteristik	Empf Gr μg	Lit-Nachw
Arsen	AsO_3'''	-Trioxyd	tess Okt	0,14	Bs 134, H 15, Sch 45
		Silberarsenit	m ge Ndl	—	
		-Sulfid	ge Ndschl	0,01	Emich l c
		-Jodid	ge 6s Taf, du Stb	1	Bs 135, Sch 47
	AsO_4'''	$(NH_4)CaAsO_4 \cdot 6H_2O$	X, Sargdeckel	0,035—0,5	Bs 135 vgl Sch 46
		-Ammonmolybdat	ge ru Körner	0,22	„ 136
		$(NH_4)MgAsO_4 \cdot 6H_2O$	St, X, Sargdeckel	0,05	Sch 47
		Arsenspiegel		0,5	Billeter und Marfurt[221]
		Fällung nach Bettendorff	br Flocken	0,02	Scheucher[222]
		Gutzeitprobe	ge, br, schw Frbg	0,8	[223]
		Denigèsprobe mittels $HgNO_3$	Rauten u a	—	[224]
Barium	Ba	$BaSO_4$	m Kreuze, r Taf	0,05	Bs 58, Sch 115
		$BaSiF_6$	Weidenbl, St	0,09	Bs 59, H 18
		$BaCrO_4$	m ge Körner, kl Q, R	0,08	Bs 59, Sch 114, H 17
		-Antimonyltartrat	siehe Sb	0,08	Bs 103
		-Kaliumferrocyanid	q Taf	0,45	St 77, vgl Bs 60
		-Tartrat	wie Ca	—	
		$BaCO_3$	Ndl	—	H 19
		-Oxalat	Pr, Taf	—	„ 19
		$Ba(NO_3)_2$	tess Wu, Okt	—	„ 22, Bs 60
		$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	rh Taf	—	„ 23
		$Ba(JO_3)_2$	gekrümmte Ndln	—	Denigès[225], Bolland[226]
		-Cyanurat	ku du Pr	—	Denigès[227]
		-Rhodizonat	rot Ndschl	0,25	Feigl[228]
Beryllium	Be	-Kaliumoxalat	Wetzsteine, Gipsformen	0,8	Bs 47
		-Sulfat	tetr Sternformen	—	H 23 } vgl Bs 48
		-Chlorplatinat	ge q oder 8s Taf	—	H 24 } vgl Bs 48
		-Na-Uranylacetat	blassg Rhb	—	Bs 48
Blei	Pb	$PbCl_2$	rh Pr, Rauten, Gitter	0,3	Bs 91—94, H 25, Sch 17
		PbJ_2	ge m 6s Bl	0,2	
		$PbSO_4$	kl Rauten	0,04	
		$PbCO_3$	Ndl u Stäbchen	0,06	
		$PbCrO_4$	ge Rauten u Pr	0,1	
		bas Chromat	rote kl St	—	Bs 88, 94
		$K_2PbCu(NO_2)_6$	schw-br Wu	0,003	Bs 93, vgl Sch 23
		$Cs_2PbCu(NO_2)_6$	kl schw br Wu	0,003	
		-Oxalat	6s q u r Taf, Salmiakformen	0,2	Bs 94

[221] Helv Ch A VI (1923) 771 [222] M 42 (1921) 411
[223] Z B Mayrhofer, Az 165 [224] Fr 48 (1909) 395
[225] C 1920, IV, 64 [226] C 1921, II, 474
[227] C 1920, IV, 550 [228] Mch II (1924) 188

Element	Ion	Erkennungsform bzw. Reagens	Kurze Charakteristik	Empf.-Gr. μg	Lit.-Nachw.
Blei	Pb (Forts.)	-Nitrat	m. flache tess. Okt.	—	Bs. 94, H. 25
		PbS	schw. Ndschl.	0,008	Emich l. c.
		-Pikrolonat	Ndlbuschel	0,008	Kisser[229]
		Tupfelreaktion m. Benzidin		1,5	Feigl[230]
Bor	BoO_3'''	KBF_4	rh. Pr., Rauten	2,0	Bs. 105
		Curcumareaktion	Br.-Farbung, NH_3 bl.	0,0005	Emich l. c.
		$(NH_4)BF_4$	Tafelchen	—	W. B. 151
Brom	Br'	$TlBr$	m. kl. Wu.	0,16	Bs. 174, 175
		$AgBr$	m. kl. Wu.	0,05	
		Tl_2PtBr_6	sehr kl. ge. Okt.	0,006	
		K_2PtBr_6	or. Okt.	0,24	
		$TlAuBr_4$	or. Pr. dichr. (ge.-br.)	0,7	
	Br_2	-Starke	or. Farbung	2,0	
		Eosin	Spektrum	30	Pillat[231] u. a.
		Viol. Farbst. a. Schiffs Reag.		10	Guareschi-Denigès[232]
		Anilin-Vbdg. nach Pozzi-Escot[232a]			
Cadmium	Cd	-Carbonat	Kl. Kugelchen	0,01	Bs. 73, 74
		-Oxalat	monokl. Rauten, Rhomboide	0,34	„ „ H. 53, Sch. 70
		-Mercurirhodanid	dicke, rechtw. Pr. Py.	1,0	„ „
		-Ferricyanid	ge. Pu., kl. Wu. (wie Zn)	0,03	„ 75
		-Chromat	Wu. R.	—	„ 75, Bottger[233]
		Cd	grauer Schwamm	—	„ H. 52
		-Chloridammoniak	m. Wu. u. St.	—	H. 54
		CdS	ge. Ndschl.	0,006	Emich l. c.
		Rb_4CdCl_6	Rhomboeder	0,01	Sch. 70 (Rimbach)
		$Cd(ClO_4)_2$	tess. Okt.	—	Salvadori[234]
		Pyridinvrbdgen.	Stb. X	0,05	Kolthoff, Spacu, Ripan[235]
		Diphenylcarbazidrkt.	rot. viol. Fbg. (Tu.)	4	Feigl l. c.
		Kalkwasser			Pozzi-Escot[236]
		Urotropin	hx. Pr. u. Taf.		H. J. Cole[236]
Caesium	Cs	Cs_2SnCl_6	tess. Okt.	1,0	Bs. 38, 39
		-Silicomolybdat	kl. ge. Korner	0,25	„ 39
		Cs_2PtCl_6	sehr kl. ge. tess. Okt.	0,1	„ 38
		$Cs_2AgAuCl_6$	schw. Wu.	0,1	Bayer[237], Vogel[238], Wells[239], Emich[240]

229 Mch. I (1923) 27. 230 Mch. I (1923) 12. 231 C. 1920, II, 229.

232 Aus der ziemlich umfangreichen Literatur: Fr. 52 (1913) 451, 607.

232a C. 1907, II, 1355. 233 Bottger 232.

234 C. 1917, II, 325 ‡. 235 Mch. II (1924) 92.

236 Gmelins Handb., 8. Aufl. 33, 60. Urotropin gibt nach Cole auch Krystallfallungen mit Bi, Sn, Au, Ir, Pt, Pd, Hg, Ag, die nicht in die Tabellen aufgenommen wurden: C. 1923, IV, 559. 237 M. 41 (1920) 223. 238 M. 46 (1925) 265.

239 Am. Journ. of Science, [5] 4 (1922) 476. — Über eine Reihe von Caesiumverbindungen siehe auch H. Ducloux, Mch. II (1924) 108. 240 M. 46 (1925) 261.

Element	Ion	Erkennungsform bzw Reagens	Kurze Charakteristik	Empf-Gr µg	Lit.-Nachw
Calcium	Ca	-Sulfat	monokl Taf, Zwillinge, Ndl	0,04	Bs 49, Sch 120, H 32
		-Tartrat	rh Pr, 6s Taf	0,03	„ 51, „ 122, Kisser[241]
		-Kalium-(Ammon-) Ferrocyanid	q Taf	0,015	Bs 53, Sch 122, Feigl[242]
		-Oxalat	a) tetr flache Py, b) monokl Rhb-ähnliche F	0,06	Bs 52, H 35
		-Natriumcarbonat	rhomboide Taf	—	„ 52, Molisch[243]
		-Kaliumcarbonat	6s Taf, St	—	Molisch[244]
		-Phosphat	spitze Rhomboide	—	Bs 53
		-Fluorosilicat	unregelm 6s Taf	—	„ 53, H 39
		-Carbonat	kl ru Korner, Stb, Rhb	—	H 38
		-Pikrolonat	kl monokl ? Pr	0,01	Kisser[245]
		Farbung m Anthrapurpurin		—	Keisermann l c
Cer	Ce	-Natriumsulfat	kl Linsen	0,02	Bs 125—27, H 40 42, 46
		-Carbonat	Stachelkugeln, Weidenbl, Rauten	0,05	
		-Oxalat	Ndl, Kreuze, Q	0,04	
		-Kaliumferrocyanid	ru od q Korner	0,1	
		-Formiat	„Pentagondodekaeder", Kugeln	—	
		-Sulfat	monokl od hex Pr, Kugeln	—	
		-Succinat	stachlige, wollige Aggregate	—	
		Tupfelreaktion m Benzidin		0,15	Feigl[246]
Chlor	Cl′	TlCl	tess Wu Kreuze, 6s Taf, Kleebl	0,1	Bs 40, H 47, 125
		AgCl	tess Wu, Okt	0,05	„ 120
		Tl_2PtCl_6	ge sehr kl Okt	0,004	„ 41
		K_2PtCl_6	ge Okt	0,7	„ 26
		CrO_2Cl_2	br Dampf	—	
	ClO_4'	Mischkrystalle $RbClO_4 + RbMnO_4$	rh Pr, X, Taf	—	„ 173
Chrom	CrO_4''	$Ag_2Cr_2O_7$	blutrote Rauten und Sechsecke	0,06	Bs 121, Sch 99
		Bleichromate		0,05	vgl Pb
		Benzidinblau	feine bl Haarbuschel	0,02	Bs 88, Sch 99
		1,8-Dioxynaphthalin-2 6-disulfosaure	ge Ndln Bl	0,8	Koenig[247]

[241] C 1923, II, 163 [242] Mch II (1924) 85
[243] Mikrochem d Pflanze (1921) 50 [244] Daselbst 49
[245] Mch I (1923) 25 [246] Mch I (1923) 19 [247] C 1911, I, 1654

Element	Ion	Erkennungsform bzw Reagens	Kurze Charakteristik	Empf-Gr µg	Lit-Nachw
Eisen	Fe	Berlinerblau	bl Ndschl	0,002	Sch 95, Bs 84
		$(NH_4)_3FeF_6$	Okt	0,2	„ 95, „ 84
		-Bariumoxalat[3]	feine Haarpinsel	0 1	, 95, „ 84
		-Fluorosilicat,		—	} H 48
		-oxyduloxalat		—	
		-Sulfid	schw Ndschl	0,008	Emich l c
		Pyridin-(u Chinolin-) Rhodan-Vbdg	rote Pr	0,05	Martini u Schamis[248]
		Dimethylglyoxim	Rosafbg		S Tschugajew[248a]
Fluor	F′	Na_2SiF_6	6s Taf, St, Pr	2	} Bs 177, H 50
		$BaSiF_6$	siehe Ba	0,7	
Gallium	Ga	Cs-Ga-Sulfat		—	Uhler u Browning[248b]
Germanium	Ge	GeS_2 u a		—	Haushofer[248c]
Gold	Au	Kolloid Au	Rote Farbung	2, 0 5	Bs 156 H 50
		„ „	„ „ (auch bl)	0 002	Donau[249]
		Thallochloroaurat	ge Ndl	6	Bs 155
		-Rhodanid[3]	rote wollige Rosetten		, 156
		Cs-Jodoaurat	ge Wu u Kreuze metallglanzend		„ 157
		Na-Chloroaurat	rh Taf	-	H 51
		$Cs_2AgAuCl_6$	schw Wu	0 1	siehe Cs
		o-Toluidin	ge Fbg		Pollard[248d]
Hafnium	Hf	ident mit Zirkon			Steidler[250]
Indium	In	Rb_3InCl_6	Okt ahnl	0 24	Bs 85
		Cs_3InCl_6	,	0 02	85
Jod	J′	TlJ AgJ	ge Pu TlJ auch Rosetten	0 17	Bs 41 170
		PdJ_2	br Ndschl	0 1	177
		K_2PtJ_6	br Pu, kl Okt	0 2	176

[248] A Martini und S Schamis, Nuevo Metodo para el reconocimiento microquimico de los cationes mas comunes en las mezclas complejas Segundo congreso de quimica, Buenos Aires 18—25 9 1924

[248a] Tschugajew und Orelkin C 1915 I, 636 S a C 1921 IV, 892

[248b] C 1918 II 885 [248c] C 1888, 867 [248d] Analyst 44 (1919) 94

[249] M 25 (1904) 545 [250] Mch II (1924) 131 Uber das Verhalten des Hafniums vgl namentlich von Hevesy, Recherches s le prop du hafnium, Ber d Danischen Akad d W 1925

Element	Ion	Erkennungsform bzw. Reagens	Kurze Charakteristik	Empf. Gr. µg	Lit.-Nachw.
Jod	J' (Forts.)	HgJ_2	rote Taf., spitze Py.	0,2	Bs. 177
		-Stärke	bl. Farbg.	0,17	„ 176, H. 52
	JO_3'	siehe Ba			
Iridium	Ir	Rb_2IrCl_6	rote Okt.	0,3	Bs. 165
		Cs_2IrCl_6	„ „	—	W. B. 156
Kalium	K	K_2PtCl_6	ge. tess. Okt., Zerrformen	0,5—0,01	Bs. 26, H. 55, Sch. 135
		-Phosphomolybdat	ge. ru. Körner	0,3	„ 29
		-Wismutsulfat	6s. Taf.	0,2	„ 29
		$KClO_4$	siehe Chlor	0,1	Sch. 137, H. 57, Denigès[250a]
		-Bitartrat, -Pikrat, -Sulfat, -Nitrat, -Fluorid, -Carbonat, -Fluorosilicat		—	H. 56—62
		-Kobaltnitrit			siehe Co, Macallum[251]
		-Wismutthiosulfat	ge. Ndln., Pr.	0,7	Huysse[252]
		-Silicowolframat	lange Prismen		Rosenthaler[253]
Kobalt	Co	-Kaliumnitrit	kl. ge. Wü., Okt.	0,1	Bs. 77, H. 63, Sch. 91
		-Mercurirhodanid	bl. dicke Ndl., Stachelkugeln	0,3–0,0001	„ 75, Sch. 92
		-Ammonphosphat	ähnlich m. Mg	0,3	Bs. 77, O. Richter[254]
		-Purpureochlorid	violette tetr. Pr. u. Py.	—	
		-Oxalat	Ndl., Stb., Wetzsteine	—	H. 64
		-Sulfid	schw. Ndschl.	0,0003	Emich l. c.
		-Nitroso-β-Naphthol	dunkelrote Farbg.	0,0003	„ „ „ Feigl[255]
		Anilinreaktion,	blaue Farbg.	—	St. 84, W. B. 158
		Chinolin- „			
		Boraxperle	„ „	ca. 0,2	[256]
Kohlenstoff	CO_3''	$SrCO_3$, $CaCO_3$	Sphäroide, kl. Ndl.	5 bzw. 0,003	Bs. 57, vgl. Emich[257]
		CO_2	Bläschen	—	
Kupfer	Cu	$K_2CuPb(NO_2)_6$	siehe Pb	0,03—0,01	Bs. 28, 67, Sch. 60
		Cuprammonferrocyanid	m. gefiederte Formen, blutrot, Rauten, O	0,1	„ 68
		Cuprammoncyanurat	Rauten	0,07	„ 68
		-Mercurirhodanid	ge.-gr., ähnl. Co	0,1	„ 65

[250a] C. 1917, II, 648. [251] Literatur s. b. Molisch, Mikrochem. d. Pflanze. [252] Atlas (Leiden 1900) Tafel 26, Fr. 39 (1900) 9. [253] Mch. II (1924) 29. Daselbst noch weitere Reaktionen auf K, NH_4 und Mg. [254] Zeitschr. wissensch. Mikroskopie 18 (1901) 252. [255] Mch. I (1923) 16. [256] Praktikum S. 100. [257] Praktikum S. 123.

Element	Ion	Erkennungsform bzw Reagens	Kurze Charakteristik	Empf-Gr μg	Lit-Nachw
Kupfer	Cu (Forts)	-Jodur	Pu	0,05	Bs 68
		Cs_2CuCl_4, $CsCuCl_3$ (?)	ge kurze Pr, rote Ndl, Pr	0,1	Sch 69 (Meerburg u Filippo)
		-Nitrat, -Oxalate		—	H 87
		-Sulfid	br-schw Ndschl	0,008	Emich[258]
		Anilinreaktion	ge 4s Bl	—	W B 159
		o-Toluidinreaktion	dichr Krystalle	—	„ „ 159
		-Pikrolonat	Stachelkugeln	0,012	Kisser[259]
		-Benzoinoxim	grun Schlieren	0,018	Feigl[260]
		Benzidinreaktion	Blaufarbung	1,3	„ [261]
		Hamatoxylinreaktion	,	—	Bradley[262]
		NH_3-Verbdg	,	2	Emich[263]
		Katalytische Wirkung		0,6	s z B Rosenthaler[264], Fr L Hahn u G Leimbach[265]
		1-2-Diaminoanthrachinon-3-sulfosaureverbdg	,		Uhlenhuth[266]
		Reakt v Pozzi-Escot			[267]
		Aminocaprons	gr-bl Ndschl	4	Lyle[267a]
		Py-Rhodanverbdg	gr Farbung		Spacu[267c]
		o-Nitrosophenol	r ,		Baudisch Rothschild[267d]
	Cu	Isatin	Sterne		Menke[267b]
Lanthan	La	-Natriumsulfat	abgerundete Pr	0 04	Bs 128, 129
		-Carbonat	stachelig Aggregate v Blattchen	0,06	
		-Oxalat	Ndl Rauten, Sechsecke	0 06	
		-Kaliumferrocyanid	kl Rauten Sechsecke	0 1	
Lithium	Li	-Fluorid	Wu	0 25	Bs 45 46
		-Phosphat	Korner Rauten R	0 4	45 46 H 91
		-Carbonat	gipsahnlich	0 50	45 46 H 89
		-Sulfat	Garben	—	H 90
Magnesium	Mg	-Ammoniumphosphat	wie Arsenat	0 001 0 05 0 002	Bs 42 Sch 120 H 92 () Richter[268]
		-Pyroantimonat	6 s Pr	—	Bs 44 H 95
		-Sulfate	6 s Tat, Prismen	—	H 93

[258] A 351 (1907) 426 [259] Mch I (1923) 27 [260] Mch I (1923) 75
[261] Mch I (1923) 15 [262] C 1906 II, 1873 [263] Praktikum 95
[264] Mch II (1924) 121 [265] B 55 (1922) 3070 [266] C 1910 II 914
[267] C 1900, I, 399, 1907, II, 484 S a Schoorl Fr 67 (1925) 299
[267a] Lyle, Curtman, Marshall, Großmanns Fortschritte 12 (1916 17) 33
[267b] C 1923, II, 706 [267c] C 1922 IV 737 [267d] B 48 (1915) 1660
[268] Wiener Akad-Ber math-nat Kl 111, I (1902) 171

Element	Ion	Erkennungsform bzw Reagens	Kurze Charakteristik	Empf Gr µg	Lit-Nachw
Magnesium	Mg (Forts)	Diphenylcarbazidverbdg	rot Ndschl	—	Feigl[269]
		-Benzolsulfonat	Prismen	< 20	Rosenthaler[270]
		-Ferrocyanid		1	Feigl[271]
		Reaktion m Chinalizarin	Blaufarbung	1	Hahn, Wolf, Jager[272]
		-Cs-Phosphat	Tetraeder		Martini u Schamis l c
		Hypojodit	rotl Ndschl		Denigès[272a]
Mangan	Mn	-Oxalat	Radspeichen	1—0,3	Bs 90, H 96, Sch 107
		-Ammonphosphat	wie Mg	0,3	„ 91
		-Superoxyd	br Ndschl	0,2	„ 90
		Manganatschmelze	bl-gr Schmelze	0,1, 0,08	Sch 109, Dennstedt[273]
		Ubermangansaure	rote Losung	0,02	Emich, Donau[274]
		-Fluorosilicat	hx Krystalle	—	W B 160
		Anilinverbindung	ge dicke Krystalle	—	W B 160
		-Cyanurat	verschied Krystalle	—	Menke[275]
		-Salicylat?	grun Ndl	—	van Zijp[276]
		Benzidinreaktion	Blaufarbung	0,15	Feigl[261]
				0,00002	„[260]
		-Benzolsulfonat	ahnlich Mg	—	siehe Mg
		Leuchtreaktion		0,001	Donau[277]
Molybdan	MoO_4''	Ammonium(Kalium) phosphomolybdat	siehe K	0,13	Bs 147, H 97
		Thalliummolybdat	6 s Taf, St	0,04	„ 146
		Curcumareaktion	Braunfarbung	1	Steidler l c
Natrium	Na	-Uranylacetat	ge Tetraeder	0,8—0,1	Bs 32, H 101, St 87, Sch 137 ff
		-Mg-Uranylacetat	„Ikosaeder"	0,4	Bs 33, vgl Sch 140
		-Fluorosilicat	siehe F	0,16	Bs 33, H 98, Sch 140
		-Wismutsulfat	kl Stb	0,04	Bs 34
		-Antimonat (Niobat)	siehe Sb	—	Bs 35, H 99, Sch 140
		-Chlorplatinat, -Cersulfat, -Sulfat, Nitrat, Carbonat, Acetat		—	H 98 ff
Neodym	Nd	-Succinat	wie Ce	—	Bs 131

[269] Mch II (1924) 186 [270] Mch II (1924) 29 [271] Mch II (1924) 86
[272] B 57 (1924) 1394 [272a] C 1923, II, 1234 [273] B 44 (1911) 5
[274] M 28 (1907) 825 [275] C 1918, II, 667 [276] C 1921 IV, 226
[277] M 34 (1913) 949

Element	Ion	Erkennungsform bzw Reagens	Kurze Charakteristik	Empf-Gr μg	Lit-Nachw
Nickel	Ni	$K_2NiPb(NO_2)_6$	kl ge Wu	0,008	Bs 78
		-Ammonphosphat	q Taf	0,01	„ 79
		-Oxalat,-Ammonoxalat	m Pu	1	„ 79, H 64
		Dimethylglyoxim-verbdg	rote Ndl-Buschel, dichr (rotviol-br ge)	0,5 0,0003	Sch 93 Kirschner[278]
		NiS	schw Ndschl	0,0003	Emich[279]
		Anilinreaktion	blassgr Krystalle	—	C 1894, 694
		-Chlorid		—	St 89
		-Dicyandiamidin	zigarrenf Kryst		Bottger 284
Niob	NbO_3'	Na-Niobat	Ndl, 6s Taf, St	0,9	Bs 141, H 104
Osmium	OsO_4''	K-Salz Cs- „	rotviol rh Okt, Stb gr-ge Okt	0,13	Bs 163, 164
		$N_4H_{12}OsCl_2$	hellge Stb	0,07	
		Katalyt Reaktionen			Hofmann[280]
Palladium	Pd	PdJ_2	schw-br Ndschl	0,1	Bs 160, 249
		-Ammonjodid	ge rechtw Gitter	—	„ 160
		Tl_2PdCl_4	hellbr Stb u Ndl	0,2	„ 160
		-Thallorhodanid	br rechtw Rosetten, Pr	0,07	„ 161
		-Diammoniumchloro-rhodat	viol Stb, Rauten	—	Bs 226 }[281]
		-Osmammonium-chlorid	br Buschel, R, Hobelspane	—	227 }[281]
Phosphor	PO_4'''	Ammoniummagne-siumphosphat	siehe Mg	0,024	Bs 138, H 108
		Ammoniumphosphor-molybdat	„ K	0,045	„ 137 H 110
		Silberphosphat	ge St	—	H 109
		Benzidinblau	Tupfelreaktion	2 5	Feigl[282]
		„	bl Ndln	0 015	[283]
	P_2O_7''''	Luteokobaltsalz	ge Ndl, Pr, Rauten	—	Bs 139
Platin	Pt	Cupridiammonium-Chloroplatinit	violette Ndl	0 06	Bs 159
	Pt	Kalium- } Chlorplatinat	siehe K	0 6	Bs 158
		Rubidium- } Chlorplatinat	kl ge tess Okt	0 2	Bs 158
		Thallium- } Chlorplatinat	m ge Pu, sehr kl Okt	0 004	
		Anilinreaktion	lichtge Pr	—	W B 164
Praseodym	Pr	-Succinat	wie Ce	—	Bs 130

[278] Mch I (1923) 88 [279] A 351 (1907) 426
[280] K A Hofmanns Lehrbuch (1918) 203 # [281] II Auflage
[282] Mch I (1923) 20 [283] Mch I (1923) 78, II (1924) 186

Element	Ion	Erkennungsform bzw Reagens	Kurze Charakteristik	Empf-Gr µg	Lit-Nachw
Quecksilber	Hg	Hg_2Cl_2	erst feine Ndl, dann Korner	0,25	Bs 118, H 111
		Hg_2CrO_4	rote Kreuze	0,5	„ 118
		Hg_2SO_4	monokl Pr, X	—	H 111
		Hg	Tropfchen	10, 0,2	Sch 24, Emich[284]
	Hg	HgJ_2	siehe J	0,075	Bs 119, vgl Sch 26
		Hg_2Cl_2	„ oben	0,05	
		Hg-Co-Rhodanid	„ Co	0,04—0,01	„ 118, Sch 26, 27
		Sulfid	schw Ndschl	0,005	Emich[285]
		Diphenylcarbazid-verbdg	bl Ndschl (Tu)	1,0	Feigl[286]
Radium	Ra	Jodat	Doppelpy		Deniges[286a]
Rhodium	Rh	-Kalium(Cs)nitrit	ge Wu, Cs m 6 s St	0,09	Bs 162
		-Oxalat	feine Ndl	0,4	
		Ammonium-, Cupr-ammonium-			
		Palladammonium-Verbdg			
Rubidium	Rb	-Silicomolybdat	siehe Cs	0,7	Bs 37, 38
		-Chlorplatinat	„ Pt	0,5	
		$Rb_6Ag_2Au_3Cl_{17}$	blutrote Pr	0,1	siehe Cs
Ruthenium	Ru	Fallung m CsCl	br Korner	0,8	Bs 166
		Farbung m NH_4CNS	rote Farbung	1,2	
Samarium	Sm	-Succinat	wie Ce	—	Bs 131
Sauerst	OH'	Lackmus (auf Seidenfaser)	bl Farbung	0,0002	Emich[287]
Schwefel	S''	PbS (Faden)	schw-br Ndschl	0,004	Emich[285], [288]
		Gips	siehe Ca	—	
	SO_4''	Gips	„ „	0,6	Bs 168, H 32
		Cs-Alaun	„ Al	0,36	
		$PbSO_4$	„ Pb	0,018	„ 168
		Benzidinsulfat	Ndl, Taf	0,054	„ 170
		Ag_2SO_4	rh Py	—	Rosenthaler[289]
		Herapathit	rote Taf, Rosetten, dichr (farbl-rotviol)	—	Bs 121[290]
		Hg-Sulfat			Deniges[290a]
	S_2O_3''	Tl-Salz usw	Pr usw	0,015	Bolland[291]

[284] Praktikum 87 [285] A 351 (1907) 426 [286] Mch I (1923) 12 [286a] C 1921, IV, 318 [287] M 22 (1901) 670, 23 (1902) 76 Uber fr O_2 s Anm 315, S 140 [288] J c u Fr **32** (1893) 163 [289] Mch I (1923) 47, s a Chamot, Ch Microscopy, 428 [290] II Auflage [290a] C 1918, I, 771 [291] C 1920, II, 159

Element	Ion	Erkennungsform bzw. Reagens	Kurze Charakteristik	Empf. Gr. μg	Lit.-Nachw.
Selen	SeO_3''	Se	rote Flocken	0,15—0,6	Bs. 152, St. 93
		SeJ_4	roter Ndschl.	1,5	„ 153, St. 93
		Hg-Verbdg.			Denigès[291a]
Silber	Ag	AgCl	siehe Cl	0,1	Bs. 120, H. 117, Sch. 27
		$Ag_2Cr_2O_7$	„ Cr	0,15—0,3	Bs. 121, H. 118, Sch. 29
		-Arsenit, -Arsenat, -Phosphat, -Oxalat, -Carbonat			H. 117 ff.
		Ag_2S	schw. Ndschl.	0,003	Emich l. c.
		$Rb_6Ag_2Au_3Cl_{17}$	siehe Rb	0,01	siehe Rb
Silicium	SiO_3'' SiF_6''	Na_2SiF_6	siehe F	0,005 μg Si	Bs. 106, H. 120
		Rubidiumsilikomolybdat	„ Rb	0,004 „ „	„ 107
		Malachitgrün- und Fuchsin-Adsorptionsverbdg.	gr. Flocken, rote „	—	Bs. 108
		Färbung mit Methylenblau	bl.	—	Keisermann l. c.
Stickstoff	NH_4	NH_3	alkalische Reaktion	0,1	Emich[292]
		$(NH_4)_2PtCl_6$	wie K_2PtCl_6	0,1	Bs. 30 ff.
		-Mg-Phosphat	siehe Mg	—	
		-Pd-Chlorid	„ Pd	—	
		Neßlerfällung	br. Färbung	#	Molisch[293], Emich[294]
		-Silicowolframat	Rhombendodek.	–	Rosenthaler l. c.
		Urotropin			s. org. T. Seite 208
	NO_2'	Jodstärke	siehe J	0,25	Bs. 171
	NO_3'	Cinchonaminsalz	Q. R.	-	„ 171
		$Ba(NO_3)_2$	siehe Ba	-	„ 171
		Nitronverbdg.	feine Ndl.	--	Visser[295] Bs. 170
Strontium	Sr	$SrSO_4$	ähnlich $BaSO_4$, größere F.	0,2	Bs. 54, H. 121
		$SrCrO_4$	ge. Pr., Kugeln, Ndl., kurze hex. Pr.	0,8—0,1	„ 55, Sch. 115, Autenrieth[297]
		-Oxalate	tetr. Pr., Okt.	0,8	Bs. 56, Sch. 116, H. 122
		-Jodat	Ndl.	0,1	Sch. 116, Benedict[298]
		-Karbonat	Kugeln, Stb., Ndl.	0,4	H. 123, Bs. 57
		-Tartrat	wie Ca	0,4	Bs. 57
		-Antimonyltartrat	wie Ba	—	W. B. 168
		-Rhodizonat	Tüpfelreaktion	0,45	Feigl s. Ba

[291a] C. 1916, I, 487. [292] Fr. 54 (1915) 498. [293] Mikrochemie d. Pflanze (1921) 65. [294] Praktikum 111. [295] C. 1907, I, 302. [297] B. 37 (1904) 3882. [298] Journ. of Am. Chem. Soc. 28 (1906) 1596 (zit. nach Schoorl).

Element	Ion	Erkennungsform bzw. Reagens	Kurze Charakteristik	Empf.-Gr. μg	Lit.-Nachw.
Tantal		K-Fluorotantalat	dünne Pr.	6	Bs. 144, 145
		Na-Tantalat	wie Niobat	1,2	
Tellur	TeO_3''	Te	dunkle Häutchen	6 μg Te	Bs. 154, 217, H. 124
		Cs_2TeCl_6	ge. Okt.	0,3 „ „	
		TeJ_4?	dunkle Rauten, 6s. Körner, Stb.	0,6 „ „	
		TeO_2	Tröpfch. (Sublimat), rh. Taf.	—	
		Hg-Vbdg.		—	Denigès, vgl. Se
Thallium	Tl	TlCl	siehe Cl	0,16	Bs. 40, 41, 238, H. 125
		TlJ	„ J	0,03	
		Tl_2PtCl_6	„ Pt	0,008	
		Tl_2MoO_4	„ Mo	—	
		-Chromat	ge. Ndl.	—	
		-Oxalat	Taf. v. rh. Umriß	—	
Thor	Th	-Sulfat	erst dünne Ndl., dann dicke Pr.	30	Bs. 115, H. 127
		-Oxalat	m. Pu., q. Taf.	0,1	„ 116, H. 127
		-Tl-Carbonat	kleine Rauten	0,05	„ 115
		-Na-Sulfat	„ Pr.	—	H. 129
		-Tl-Sulfat	Rhomben u. Py.	—	W. B. 170
		-K-Sulfat	6s. Taf., ru. Scheibch.	—	„ „ 170
Titan	TiO_3'', TiF_6''	K-Fluorotitanat	R., 8-Ecke, 6-Ecke	6	Bs. 110, H. 131
		Rb „	ähnlich d. K, kleiner	1	
		Färbg. m. K_4FeCy_6	ge.-br. Färbung	—	Bs. 111
		Ti-Na-Phosphat	rhb.-ähnliche oder 6s. Taf.	—	H. 130
		Na-Fluorotitanat	hx. Pr.	—	H. 130
		Curcumareaktion	br. Fbg.	0,2	Steidler l. c.
		Chromotrops. Reakt.	or. „	0,1	„ „ „
Uran	UO_2	-Na-Acetat	siehe Na	0,6 μg U	Bs. 151, H. 132
		-Tl-Carbonat	kl. Rauten	0,1 „ „	„ 150
		-Acetat	rh. Pr.	—	H. 132
		-Oxalat	ge. q. Lamellen	—	H. 133
		-Ferrocyanid	rote Färbung (Tu.)	7,2 „ „	Feigl[299]
		-Alizarinlack	bl. „	5,2 „ „	
Vanadin	VdO_3'	NH_4VdO_3	kl. Linsen	0,3 μg Vd	Bs. 140, H. 134
		$Ag_4Vd_2O_7$	ge. bis or. kl. Pr., St.	0,07 „ „	„ 140, H. 136
		Thallo-Chlorovanadat?	ge. hx. Rosetten	0,07 „ „	„ 141
		K-Divanadat	ge. rhomboidale, 6s. u. 8s. Taf.	—	H. 135
		Thallovanadat	dem vorig. ähnlich	—	H. 136

Element	Ion	Erkennungsform bzw Reagens	Kurze Charakteristik	Empf Gr μg	Lit-Nachw
Wasserst	H	Lackmus (a Seidenfaser)	Rotfarbung	0,00003	siehe OH′
Wismut	Bi	-K-Oxalat	ahnlich m $CaC_2O_4H_2O$	0,3—0,01	Bs 97, Sch 65
		Rb-Chlorobismutit	dunne Rauten und Sechsecke	0,13—0,1	„ 96, „ 66
		-K-Sulfat	siehe K	0,3—0,1	„ 98, „ 68
		-Oxychlorid u -jodid	weißer, bez br Ndschl	0,4	„ 107[300]
		Reaktion m Thiocarbamid und Thallonitrat	ge Ndl	—	„ 98
		bas u neutr Nitrat		—	H 138
		Arsenat		—	H 138
		Pyrogallolverbdg	or Krystalle	71	Feigl[301]
		Cinchonin-J-Verbdg	or Fbg (Tu)	0,14	„ [299]
		-K-Thiosulfat	siehe K		
		Leuchtreaktion		0,0001	Donau[302]
		Urotropinverbdg	Okt	—	Deniges[303]
Wolfram	WoO_4	WoO_3	ge Ndschl	1,6 μg Wo	Bs 148
		Ammoniumphosphorwolframat	wie -molybd aber ungefarbt	0,12 „ „	„ 149
		Tl_2WoO_4	wie -molybdat	0,008 „ „	„ 149
		Ammonwolframat, Barium-, Calcium-		100	H 142 ff, v Liempt[303a]
Yttrium	Y	Oxalate	Spieße u Buschel	0 03 5	Bs 122, H 149
		Sulfat	Ta	—	H 148
		Carbonat	kl Py	—	W B 173
Zink	Zn	-Na-Carbonat	m Tetraeder, ru Korner	0 01	Bs 70 Sch 104
		-Oxalat	kl Pr, Taf ru Korner	0 1	„ 71 „ 107 H 151
		-Mercurirhodanid	gegabelte gefiederte Formen	0 1	Bs 69 Sch 107
		-Ferricyanid	kl q Taf	0 05	„ 71
		-Thallophthalat	rhomboidale, 6 s Taf	—	„ 72, Sch 107
		-Ammonphosphat (arsenat)	wie Mg	—	„ 72
		-Chromat	kl hx Taf, Kugeln	—	„ 72, H 153

[299] Mch I (1923) 4 [300] II Auflage [301] Mch II (1924) 187
[302] M 34 (1913) 949 [303] C 1919, IV, 894 Uber Bi-Nachw s a C 1926, I, 1864
[303a] C 1922, IV, 783

Element	Ion	Erkennungsform bzw. Reagens	Kurze Charakteristik	Empf. Gr. µg	Lit.-Nachw.
Zink	Zn (Forts.)	Reaktion m. Nitroprussid-Na	lachsfarb. Wü.	0,01	Sch. 107, Bradley[304]
		Rinmanns Grün	gr. Färbung	—	
		Pyridinverbdg.		0,05	siehe Cd
		Elektrolytisch		0,16	Neumann[305]
Zinn	Sn	Au-Purpur	rote Färbung	0,07, 0,003	Bs. 100
		Hg_2Cl_2	siehe Hg	0,07	„ 89 (II. Auflage)
		K_2SnCl_4	rh. Kryst.	—	Streng[306]
		-Oxalat	schmale X, gefied. Taf. St. Sargdeckel	0,1	Streng l. c., H. 155
		-Arsenat	zerfaserte Lamellen	—	H. 155
		-Sulfur	br. Färbung	0,1	Emich l. c.
		Tü. m. P-Mo-Säure	bl. Färbung	10	Feigl[307]
	Sn	$Cs_2(Rb_2)SnCl_6$	siehe Cs	0,45—0,01	Bs. 99, vgl. Sch. 53, H. 156
Zirkon	Zr	-K-Oxalat	ähnlich Sr-Oxalat	0,06	Bs. 111
		ZrO_2	hx. Lamellen	—	Rosenbusch-Wülfing[308]
		K_2ZrF_6	r. Pr.	5	Bs. 114
		Rb-Verbdg. (Rb_3ZrF_7)	Okt., sechs. Tafeln	0,5	„ 113
		Na-Zirkoniat, K-	kl. hx. Taf.		H. 156
		-Oxychlorid	flache Pr.	—	H. 158, Ruer[309]
		Curcumareaktion	Braunfärbung	0,5	Steidler l. c.
		Pikrat	ge. Ndl.	0,2	„
		α-Nitroso β-Naphthol-Verbdg.	ge. gr. Färbung	0,5	Bellucci u. Savoia[309a]

Beschreibung einzelner Reaktionen, Auffindung, Trennung und Bestimmung der Ionen.

§ 40. Allgemeines; Nachweis des Wassers.

Wie beim gewöhnlichen analytischen Gang genügt auch in der mikrochemischen Analyse oft eine einzige Reaktion oder eine kleine Anzahl von Reaktionen zur sicheren Identifizierung des aufzusuchenden Stoffes. Da wir vor allem die genaue Bekanntschaft mit einigen ausgewählten, einfachen Reaktionen anstreben, sollen im folgenden von den in den Tabellen zusammengestellten Reaktionen

[304] C. 1906, II, 1873.
[305] Z. f. Elektrochemie 13 (1907), 751, zit. nach Rüdisüle 5, 685.
[306] B. 22 (1889) Ref. 34. [307] Mch. I (1923) 4. [308] S. 448.
[309] Z. anorg. Ch. 46 (1905) 456. [309a] C. 1924, I, 2531.

nur einige wenige eingehender beschrieben werden. Bei den Kationen wird dabei aus schon angeführten Gründen die Anordnung und wesentlich auch der Gang befolgt werden, deren sich N. Schoorl in den oben zitierten Abhandlungen bedient hat. Wir wählen also die folgende bekannte Gruppeneinteilung und bemerken noch ausdrücklich, daß nur auf die wichtigsten Anionen und Kationen Rücksicht genommen wird.

A. Kationen.

1. Ag, Hg, Pb
2. As, Sb, Sn
3. Pb, Bi, Cu, Cd, Hg
4. Ni, Co
5. $Fe^{\cdot}$, Al, Cr
6. Mn, Zn
7. Ca, $Sr^{\cdot}$, Ba
8. Mg, K, Na, NH_4

B. Anionen.

1. SO_4'', PO_4''', BoO_3''', F', CO_3'', SiO_3''
2. Cl', Br', J', S''
3. NO_3', NO_2', ClO_3'

Die quantitativen Methoden sind bei dem betreffenden Ion untergebracht. Da es noch vielfach an deren systematischer Prüfung fehlt, ist auf diesem Gebiet reichlich dankbare Arbeit zu leisten. #

Das Wasser steht als kaum dissoziierter Stoff außerhalb obiger Einteilung. Wir wollen es zuerst behandeln. Anhangsweise wird der freie Sauerstoff berührt.

1. In der Regel bedient sich der Mikrochemiker des gebräuchlichen Verfahrens, d. h. er erhitzt den zu prüfenden Stoff im einseitig geschlossenen Röhrchen auf eine passende Temperatur und beobachtet, ob ein Beschlag entsteht, der natürlich noch weiter geprüft werden soll, z. B. mit Lackmus usw. Handelt es sich um besonders kleine Wassermengen, so kann man nach dem Vorschlag von Behrens[310] ein in der Mitte ausgezogenes Röhrchen verwenden, in den einen weiten Teil wird — auf einem Stückchen Glimmer — die Substanz eingeschoben, hernach wird dieser Teil so zugeschmolzen, daß sie sich in einem kleinen Kölbchen befindet, dessen Hals der capillare Teil des Röhrchens darstellt. Erhitzt man dieses Kölbchen, so ist das Wasser leicht in die Verjüngung zu treiben und man wird ohne weiteres 1/2 mg als Kondensat wahrnehmen. Vom kondensierten Wasser kann zur Kontrolle der Schmelzpunkt bestimmt werden[311]. Ist die Wassermenge erheblich kleiner, so kann man sie mitunter noch sichtbar machen, wenn man mittels eines Drahtes eine Spur Malachitgrün, Methylenblau oder Permanganat in den capillaren Teil einführt.

---

[310] Behrens-Kley, M. A. 192.
[311] Praktikum S. 79.

2. Nachweis von Feuchtigkeitsspuren nach W. Biltz[312] Die Methode beruht darauf, daß Kaliumbleijodid in Beruhrung mit Wasser zum Teil unter Abscheidung von Bleijodid zerfallt Da das erstere Salz farblos ist, offenbart sich der Zerfall durch den Farbenumschlag in gelb

Eine filtrierte, warme Losung von 4 g Bleinitrat in 15 cm³ Wasser wird mit einer warmen Losung von 15 g Jodkalium in 15 cm³ Wasser vermischt Beim Erkalten verschwindet der zuerst ausfallende gelbe Niederschlag und die Masse gesteht zu einem Brei weißer Nadelchen Das scharf abgesaugte Praparat wird in 15—20 cm³ Aceton zu einer gelben Flussigkeit gelost und die Losung filtriert Man kann das Reagens entweder als solches verwenden oder mit doppeltem Volumen Ather fallen Es entsteht ein weißer Niederschlag, der mit Ather gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet wird Beim Aufbewahren farbt sich das Salz schwach gelb Es kann in Substanz verwendet werden oder in Form von Reagenspapier

Im letzteren Fall adjustiert man einen Erlenmeyer-Kolben mit einem Kork, in welchem zwei Tropftrichter, ferner eine Zu- und Ableitungsrohre fur Luft eingesetzt sind In den Kolben kommt getrocknetes Filtrierpapier, in den einen Trichter eine 20%ige Losung von Kaliumbleijodid in Aceton, in den zweiten die auf Wasserspuren zu prufende Flussigkeit Man laßt die Losung auf das Papier tropfen und leitet hierauf einen mit konzentrierter Schwefelsaure getrockneten Luftstrom hindurch bis das Aceton vertrieben ist Schließlich laßt man die zu prufende Flussigkeit aus dem zweiten Tropftrichter eintreten Die Anwendung des festen Salzes geschieht in ahnlicher Weise, ist aber vielleicht nicht so exakt Der Ubergang in gelb ist an kleinen Teilchen im auffallenden Licht unter dem Mikroskop gut wahrnehmbar[313]

3 Uber die Prufung auf freien Sauerstoff vgl die Literatur[315]

I. Kationen.

§ 41. Die Silbergruppe: Blei, Quecksilber, Silber.

Blei

I. Qualitatives. 1 Von den zahlreichen Reaktionen des Bleis soll vor allem der Nachweis als Kaliumkupferbleinitrit $K_2PbCu(NO_2)_6$ besprochen werden Die Abscheidung dieses von H Behrens zuerst angewandten, von van Lessen analysierten[316] Tripelsalzes wird durch eine lokal ziemlich hohe Konzentration des Kupfers begunstigt Das Salz ist zwar in Wasser nicht gerade schwerloslich, wohl aber ist seine Loslichkeit in dem gleich zu erwahnenden Reagens eine geringe Schoorl gibt etwa folgende Vorschrift Die auf Blei zu untersuchende, neutrale oder saure Losung wird mit einer passenden Quantitat (s u) Kupferacetat

---

[312] B 40 (1907) 2182

[313] Uber weitere Methoden vgl C Mann, Fr 21 (1882) 271, Emich, M 22 (1901) 670, E R Weaver, Fr 58 (1919) 292, Thoms und Nettesheim, C 1920, III, 237 und namentlich H Meyer, O A S 113 — Uber quantitative H_2O-Bestimmung s Almstrom C 1919, IV, 810

[315] H Schmalfuß B 56 (1923) 1855, H Schmalfuß und H Werner, J pr (2) 111 (1925) 62, G Heyne, C 1925, II, 2008, Sheaff, C 1922, IV, 302, C Risch, C 1925, II, 2223

[316] C 1891, II, 148

versetzt, bzw als feste Probe mit der Losung befeuchtet und auf einer moglichst kleinen Flache des Objekttragers bei maßiger Temperatur bis zur Trockene eingedunstet Man laßt den Ruckstand abkuhlen und benutzt diese Zeit, um eine Mischung von gleichen Volumteilen Wasser, Eisessig und konzentrierter Ammonacetatlosung zu bereiten Von dieser Mischung wird ein kleiner Tropfen mit einem gleich großen Tropfen gesattigter Kaliumnitritlosung gemischt[317] Mit diesem Reagens befeuchtet man den erwahnten Ruckstand, wobei darauf zu achten ist, daß der Objekttrager nicht gekratzt werde, damit keine zu kleinen Krystalle entstehen Die Reaktion gelingt auch mit Bleisulfat, das bekanntlich in Ammonacetat loslich ist

Das Tripelnitrit bildet dunkelbraune bis schwarze, wurfelformige Krystalle, deren Große 10—25 μ betragen kann[318] Sie werden durch Ammoniak entfarbt Nach Behrens kann man die Empfindlichkeit dieser Reaktion durch Zusatz von Caesiumchlorid steigern, da dann das weit schwerer losliche, allerdings auch kleiner krystallisierende Caesiumtripelsalz ausfallt Es ist hiebei aber (wie Schoorl bemerkt und der Verf bestatigen muß) große Vorsicht erforderlich, da unter den angegebenen Bedingungen auch bei Abwesenheit von Blei leicht Krystallfallungen entstehen, die mit dem Tripelsalz verwechselt werden konnen — Caesiumchlorid gibt eben außerordentlich viele Doppelsalze[319]

Die Reaktion wird durch die Gegenwart anderer Stoffe im allgemeinen nicht gestort Neben der 100fachen Quantitat Quecksilberchlorid konnte Schoorl 0,1 μg Chlorblei noch nachweisen, neben der 300fachen nicht mehr

Weitere Grenzverhaltnisse liegen zwischen Cu Pb = 1 1000 bis 300 1 fur den Bleinachweis ist das Verhaltnis Cu Pb = 10 1 am gunstigsten, danach ist der Zusatz von Kupfersalz annahrend zu bemessen Bei sehr kleinen Mengen ist ein entsprechend kleiner Tropfen des Reagens zu nehmen, wobei wegen der Adhasionsverhaltnisse an Stelle einer Platinnadel eine feine Glasspitze zweckmaßig sein kann Auch wird man die Probe beiseite legen und die definitive Entscheidung erst nach einer Viertelstunde treffen

2 Um das Bleisulfid zum Nachweis zu verwenden, kann man in verschiedener Weise verfahren Zuerst soll auf das Arbeiten mit dem „Sulfidfaden" verwiesen werden (S 60) Soll Schwefelwasserstoffgas benutzt werden, so ist nach S 41 zu verfahren Auf die Wichtigkeit richtiger Dosierung sei besonders aufmerksam gemacht

3 Charakteristisch ist auch das Bleichromat man erhalt es aus neutralen oder essigsauren Losungen als feinen gelben Staub bei Gegenwart von Salpetersaure entstehen stark lichtbrechende Stabchen und Rauten Wird der Niederschlag nach Entfernung der Mutterlauge (mittels Filtrier-

---

[317] Beilaufig dieselbe Losung wird erhalten indem man einen Tropfen 30%ige Essigsaure erst mit Ammonacetat und dann mit Kaliumnitrit sattigt

[318] Behrens-Kley, M A 67

[319] Vgl die Tabellen S 127 unter Caesium

papier) in moglichst wenig Kalilauge gelost und ein Kornchen Ammoncarbonat hinzugefugt, so erhalt man kurze, gefranste Stabchen und Sterne des basischen Chromats von ziegel- bis orangeroter Farbe, sie sind zwar recht klein aber an Farbe und Gestalt sehr charakteristisch[320] Der Versuch ist mit nicht zu kleinen Mengen auszufuhren

4 Zu den mikrochemisch verwertbaren Salzen gehoren noch Chlorblei, Jodblei und Bleisulfat[321] Die ersteren bilden tafelformige bzw prismatische Krystalle, die man aus heißem Wasser umkrystallisieren kann, dem eine Spur Essigsaure zugesetzt wird Die Rhomboide des Chlorids haben einen spitzen Winkel von 59°, die Prismen zeigen gerade Ausloschung und Additionsfarben in der Langsrichtung[322] Das Jodid bildet meist sechsseitige citronengelbe Tafeln, die wegen ihrer geringen Dicke oft die Farben dunner Blattchen aufweisen Bei Beurteilung der Farbe ist auffallendes Licht zweckmaßig Ein Uberschuß von Kaliumjodid ist bei der Fallung zu vermeiden, da sich sonst das farblose, losliche Doppelsalz bilden kann Bleijodid wird besonders von Hemmes[323] empfohlen Bleisulfat laßt sich in verschiedener Weise, z B aus konzentrierter Schwefelsaure umkrystallisieren, die Krystalle sind vorzugsweise kleine Rauten[324] Hubsche Krystalle erhalt man aus Salzsaure oder Salpetersaure Man bringt einen Tropfen auf die Probe, bedeckt mit einem kleinen Uhrglas, erwarmt, laßt abkuhlen und entfernt dasselbe[325] Von Bariumsulfat, dem es teilweise in den Loslichkeitsverhaltnissen ahnlich ist, unterscheidet es u a das Verhalten zu Lauge und Ammonacetat Uber die Erkennung von Vitriolbleierz vergleiche J Lembergs Untersuchungen[326]

II. Quantitatives. 1 Bei Ruckstandsbestimmungen wird in der Regel Bleisulfat als Wagungsform in Frage kommen, man berucksichtige die von Pregl[327] empfohlenen Vorsichtsmaßregeln 2 Die Fallung als Bleisulfat[328] geschieht nach dem ublichen Verfahren 3 Vielfach sind zur Bestimmung von Bleispuren colorimetrische Methoden vorgeschlagen worden[329] 4 Fur Trennungen, zumal von Kupfer, hat Dennstedt[330] wertvolle Winke gegeben, aus denen hervorgehoben sei, daß man bei der Elektrolyse gemischter Losungen Blei anodisch als Superoxyd abscheiden kann #

Quecksilber

I. Qualitatives. 1 Zur Erkennung der Merkuroverbindungen wird die Bildung von weißem Kalomel Hg_2Cl_2 — aus stark verdunnten Losungen vorubergehend feine Nadeln (Haus-

---

[320] Behrens-Kley, 88, 93

[321] Behrens-Kley, 94

[322] Genaue krystallogr Angaben Groth, Chem Krystallogr I, 219

[323] Hemmes Glasanalyse, zit S 45 Vgl auch Deniges, Bull soc pharm Bordeaux 1919, Heft 3

[324] Haushofer 26

[325] Behrens, Mikrochem Technik, 20, Haushofer 27, Bourgeois, Groth, Chem Krystallogr II, 391, daselbst auch genaue krystallogr Angaben

[326] C 1901, I, 278

[327] Pregl, O A 163 — Uber Bleibestimmungen s noch Denis und Minot C 1920, III, 680, Strebinger, Osterr Ch-Z **21** (1918) 76

[328] J Donau, M **32** (1911) 1115

[329] Vgl etwa Bd 3 von Rudisule

[330] B **44** (1911) 5 Uber Pb-Spuren s a Bernhardt, Fr **67** (1925) 97

hofer) — benutzt Ammoniak schwarzt den Niederschlag, was bei auffallendem Licht zu beobachten ist Kleine Flussigkeitsmengen kann man an einem Baumwollfadenende eindunsten lassen und hierauf mit Ammoniak rauchern

2 Großere Quecksilbermengen werden am sichersten ins Metall ubergefuhrt Liegt ein Sublimat von Chlorur vor (der gewohnliche Fall), so kocht man mit Soda und wascht das Oxydul durch Abspulen des Objekttragers gut aus Nach sehr vorsichtigem Trocknen wird gegen einen kalten Objekttrager sublimiert und hierauf mit einem Platindraht zusammengestrichen, die Quecksilberkugelchen zeigen im auffallenden Licht unter dem Mikroskop schone Reflexbilder Empfindlichkeitsgrenze etwa 10 μg Quecksilber[331]

3 Sehr einfach, empfindlich und charakteristisch ist folgende Uberfuhrung in metallisches Quecksilber Die Mercuro- (Nitrat-) Losung, die 0,5 μg Quecksilber enthalten mag, wird in ein Capillarrohrchen eintreten gelassen und mit einem Stuckchen blanken Kupferdraht versetzt, der z B 0,1 mm dick und 1—3 mm lang ist Dann wird beiderseits zugeschmolzen, Drahtchen und Losung werden in das eine Ende geschleudert und nun einige Minuten im siedenden Wasserbad (Probierohre) erhitzt Nach dem Offnen wird der Draht mittels Filtrierpapier abgetrocknet und mit der Pinzette in ein trockenes, etwa 1/4 mm weites Rohrchen gebracht, das man am Ende zugeschmolzen hat Um das Quecksilber abzudestillieren, wird das Glas an dem Ende, wo der Draht liegt, in der Mikroflamme zusammenfallen lassen, bis der Draht ganz von Glasmasse umgeben ist Die abdestillierten Tropfen sind schon unter der Lupe zu sehen Bei sehr kleinen Mengen geschieht die Aufsuchung der Quecksilbertropfen in der in Cedernol oder Wasser eingebetteten Capillare bei dunklem Hintergrund und gutem, seitlichem Licht Eine Verwechslung mit Luftblasen wird dem Geubten nicht vorkommen, man beachte z B, daß bei Kondensorbeleuchtung die Luftblasen einen hellen Kern haben, der beim Offnen und Schließen der Irisblende groß und klein wird — eine Erscheinung die naturlich beim Quecksilbertropfen fehlt Auch die unmittelbare Betrachtung der Capillare unter dem binokularen Mikroskop ist zu empfehlen

Der Versuch gelingt mit 0,2 μg Quecksilber, das als Mercuronitrat angewendet wird, auch z B dann, wenn die 100fache Menge Silbernitrat zugegen ist Vorteilhaft ist Zusatz von Oxalsaure[341]

4 Quecksilbertropfchen werden ins Jodid ubergefuhrt man druckt ein Kornchen Jod auf ein Deckglas und legt dieses auf den Beschlag, in kurzer Zeit erscheinen die nachahmenden Gestalten (Wurmer Kugelchen usw) des roten (mitunter auch vorubergehend des gelben) Jodids[332] In etwas großerem Maßstab ausgefuhrt ist der Versuch besonders unter dem binokularen Mikroskop hubsch

---

[331] Schoorls B 24

[332] Strzyzowski, Ch Z 36 (1912) 1237, C 1905, I 213

5 Um eine fur die folgende Reaktion geeignete Probe zu erhalten, dampft man die zu prufende Substanz mit wenig Salpetersaure bis fast zur Trockne ab Nach volligem Erkalten kann die Uberfuhrung in Mercurikobaltrhodanid[333] $HgCo(CNS)_4$ stattfinden, indem man den Ruckstand (unter der Lupe) mit einer sehr kleinen Menge einer Losung von Kobaltacetat und Rhodanammon befeuchtet[334] Es entstehen die blauen Krystalle, welche man beim Kobalt beschrieben findet Da das Doppelsalz mitunter ubersattigte Losungen bildet, pruft man den dunkelblauen Tropfen jedesmal noch weiter durch Beruhrung seines Randes mit einer „infizierten" Platinnadel, d h man fuhrt die Reaktion in einem Tropfen daneben aus, senkt die Nadel ein und wischt sie evtl teilweise mittels Filtrierpapier ab[335] — Das fruher erwahnte Reagens, die Kobaltrhodanammonmischung, krystallisiert bei langerem Stehen in langstrahligen, hellblauen Aggregaten, die mit der Quecksilberverbindung nicht verwechselt werden konnen

6 Mercurisalzlosungen geben bekanntlich eine schone Reaktion mit Jodkalium, welche zwar nicht sehr empfindlich, aber doch recht charakteristisch ist und sich deshalb beim Vorhandensein großerer Substanzmengen sehr empfiehlt die Fallung ist zuerst gelb, dann rot und der Übergang ist unter dem Mikroskop bei auffallendem Licht gut wahrzunehmen Ist versehentlich ein Uberschuß von Jodkalium angewendet worden, so fugt man ein Kornchen Kupfervitriol zu Auch Kaliumbichromat und Schwefelsaure, welche man nach und nach zusetzt[336], bewirken Ausscheidung des Jodids aus der Kaliumquecksilberjodidlosung

II. Quantitatives. 1 Die gewohnliche Wageform ist das schwarze Quecksilbersulfid, das bei 100° getrocknet wurde Am einfachsten sammelt man den Niederschlag mittels des Filterstabchens, Beleganalysen hat H Hausler gebracht[337] Altere Versuche liegen von J Donau[328], [338] und E Gartner[339] vor Uber zu beobachtende Vorsichtsmaßnahmen vgl die gebrauchlichen Lehrbucher der quantitativen Analyse[339a]

2 Uber die Methode von Raaschou vgl S 20[340]

---

[333] Entdeckt von P T Cleve (J pr **91** [1864], 227) von H Behrens in die mikrochem Analyse eingefuhrt

[334] Mercurosalz wird nach dem Abdampfen mit Brom geraruchert, Bottger 226

[335] Es darf hier erwahnt werden, daß Impfversuche zwar nicht bei dieser Reaktion, aber doch mitunter von bemerkenswerten Verzogerungserscheinungen begleitet sind Vgl Behrens, Mikrochem Technik S 24, 25 u 32 Auch sind bei Impfversuchen Tauschungen moglich Sommerfeldt, Z anorg Ch **69** (1911) 51 Uber Versagen der Keimwirkung vgl auch Cohen u Moesveld, Z physik Chem **94** (1920) 482

[336] Behrens, Mikrochem Technik S 22 — Uber den Nachweis von Hg-Spuren s a Booth und Schreiber, C 1926, I, 987

[337] Fr **64** (1924) 361 [338] M **34** (1913) 553 [339] M **41** (1920) 477

[339a] Nach neuesten Erfahrungen (unveroffentl Vers v Ing E Mika) soll das HgS moglichst vor Luftzutritt geschutzt werden Vgl Gmelin-Kraut-Friedheim, V 2 580

[340] Vgl auch Lomholt und Christiansen, Biochem Z **81** (1917) 356

3 Zahlreich sind die Vorschlage uber Bestimmung von kleinen Quecksilbermengen in tierischen Flussigkeiten, zumal Harn, wir verweisen wieder auf das Handbuch von Rudisule[341] und skizzieren die Methode von Janecke[342]

Ein Viertelliter Harn wird mit 2 g $KClO_3$ und 10 cm^3 konz HCl erhitzt, bis die Losung schwach gelb ist, dann bis zum nachsten Tag stehen gelassen Einbringen eines 50 cm langen ausgegluhten mit HNO_3 von Oxyd befreiten, zu einer steilen Spirale aufgewickelten Cu-Drahts der von der Flussigkeit ganz bedeckt ist Erwarmen, bis Flussigkeit schwach grunlich, jedoch nicht zulange, da sonst Bildung eines Niederschlags erfolgt Abspulen der Spirale mit heißem Wasser, Trocknen an der Luft, Einbringen in ein Reagensrohr das oberhalb der Spirale zu einer Capillare von 1—2 mm ∅ ausgezogen wird Am Boden des Reagensrohrs wird ein Glasstab (als Handhabe) angeschmolzen und nun vor dem Geblase so erhitzt daß das Rohr zusammenfallt und das Hg in die Capillare getrieben wird Letztere wird nun abgezogen und (noch heiß) in ein Reagensrohr gebracht in dem sich 5 cm^3 einer verdunnten Salpeterschwefelsaure befinden die 25 cm^3 HNO_3 (1,32) und 25 cm^3 H_2SO_4 (1 1) auf 1 Liter enthalt Die notigenfalls noch mit dem Glasstab zerdruckte Capillare wird 1 Stunde auf dem Wasserbad erwarmt wodurch alles Hg in Losung geht Flussigkeit in ein 10—15 cm^3 fassendes Wageglaschen spulen, wobei die Losung mittels 5%iger K_2SO_4-Losung auf etwa 10 cm^3 zu bringen ist In dem Wageglaschen erfolgt Elektrolyse Kathode ein Golddraht von 18—20 cm Lange und 0,1 mm ∅ Anode ein Platindraht Stromquelle 2 Akkumulatoren Die Gewichtszunahme der Kathode ist mittels der Mikrowage[343] festzustellen Janecke empfiehlt den Golddraht durch Erhitzen vom Quecksilber zu befreien und dieses wie oben angegeben ins Jodid uberzufuhren — Der Nachweis gelingt wenn 2 Liter Harn 10 μg Hg enthalten

Silber

I Qualitatives. 1 Chlorsilber AgCl ist durch das Verhalten, welches auch in der Makroanalyse Anwendung findet d h durch die Loslichkeitsverhaltnisse (NH_3, HNO_3) gut gekennzeichnet Die ammoniakalische Losung setzt beim Verdunsten kleine tesserale Krystalle[344] ab, deren Bildung aber durch die Gegenwart von Blei- oder Quecksilber-(Oxyd-)Salzen sehr beeintrachtigt wird[345] Versetzt man die ammoniakalische Losung mit Rohrzucker und einer Spur

---

[341] Bd 2 Vgl namentlich A Stock und R Heller Z angew Chemie 39 (1926) Nr 15

[342] Fr 43 (1904) 547

[343] Janecke arbeitete mit der Nernstwage ebenso Lomholt und Christiansen C 1917 II 194

[344] Haushofer 117 O Lehmann Mol-Physik I 51, Um halbwegs großere Krystalle von Chlorsilber zu erhalten darf man wie in ahnlichen Fallen ofters das Ammoniak nicht frei verdunsten lassen Die Probe wird vielmehr mit einem Uhrglaschen od dgl lose bedeckt Sollen die Krystalle von der Mutterlauge getrennt werden so bringt man den Objekttrager in geneigte Lage und zieht den Abflußkanal zuerst nach aufwarts Hierauf wird erst in dieser Lage spater unter allmahlichem entgegengesetztem Neigen abgesaugt (Behrens Mikrochem Technik S 20

[345] Namentlich gibt Quecksilberchlorid mit uberschussigem konz Ammoniak eine Krystallfallung, die bei fluchtigem Betrachten an Chlorsilber erinnert

Lauge, so erhält man beim Erhitzen in der zugeschmolzenen Capillare Silberabscheidung, meist in Spiegelform.

2. Silberbichromat $Ag_2Cr_2O_7$ erhält man aus mit Salpetersäure angesäuerten Lösungen durch Einlegen eines Körnchens Kaliumbichromat in Form prächtiger, orange- bis blutroter Krystalle[346]. Es sind Rechtecke, Rauten und Spieße, die bis zu 2 mm groß werden können. Der spitze Winkel der Rauten wird verschieden gefunden: 43° (Behrens), 72°, ferner 58—59° (Haushofer), schwach dichroitisch (Schoorl)[347]. Bei kleinen Silbermengen (< 50 μg) empfiehlt sich Essigsäure statt Salpetersäure[348].

Um Chlorsilber ins Chromat zu verwandeln, wird es gewaschen, am Objektträger angeschmolzen und mittels Zink und Salzsäure reduziert. Man wäscht neuerdings, erst mit Säure, dann mit Wasser, löst in Salpetersäure, schleppt evtl. vom Nichtgelösten ab, dampft ein, löst in etwa 5%iger Salpetersäure, fügt Bichromat zu und läßt nötigenfalls eindunsten[349].

II. Quantitatives. 1. Bestimmung als Chlorsilber[350]. Die Substanz wird in einem mit dem Filterstäbchen austarierten Mikrobecher eingewogen und auf dem Wasserbad mit etwa 1 cm^3 Wasser und 2 Tropfen verdünnter HNO_3 (1 : 4) erwärmt. Sobald die Auflösung erfolgt ist, wird mit 25%iger HCl das Silber ausgefällt. Man läßt nun 15—30 Minuten auf dem Wasserbad und ebensolange in der Kälte stehen, filtriert durchs Filtrierstäbchen und wäscht viermal mit kaltem Wasser. Der Niederschlag wird bei 140° C getrocknet. Im Filtrat können natürlich andere Metalle, z. B. Kupfer, bestimmt werden. 2. Elektrolytisch, vgl. § 31[351]. 3. Nephelometrisch, vgl. S. 110. 4. Mikrometrisch, vgl. S. 20 und Curtis[352].

---

[346] Der Versuch eignet sich sehr zur Projektion. Man macht z. B. einen Vaselinring auf dem Objektträger, bringt einen großen Tropfen Lösung hinein, der zu gleichen Teilen aus 2%igem Silbernitrat und 10%iger Salpetersäure gemischt wurde, und legt ein Deckglas auf, an welchem (mittels einer Spur Vaselin) ein etwa 1 mg schweres Bichromatstückchen hängt. Da der Objekttisch horizontal bleiben muß, ist Bildumkehrungsprisma oder Tubusspiegel erforderlich. Vergr. etwa 400fach, d. h. z. B. Objektiv A (3) und Okular I von Zeiss (Reichert) bei 2 m Schirmabstand. Wenn möglich Aluminiumschirm.

[347] Nachweis echter Versilberung. Man bringt auf die zu prüfende Metallfläche einen Tropfen einer Mischung von gesättigter $K_2Cr_2O_7$-Lösung und verdünnter (1 : 3) Salpetersäure, welche Mischung einen roten Fleck erzeugt. Weber, C. 1860, 320. Prüfung evtl. u. M. bei schwacher Vergrößerung. — Über Nachweis von Silbereinschlüssen in Erzen s. Silberstein und Wieß, C. 1923, IV, 908.

[348] Böttger 221. — Das Silberchromat bildet leicht sog. rhythmische Fällungen, wir haben dieses reizvolle Gebiet beiseite gelassen, da man im Gang der Mikroanalyse selten Gelegenheit hat, sich damit zu beschäftigen. Vgl. E. Liesegang, Chem. Reaktionen in Gallerten. Steinkopf 1924.

[349] Schoorls B. 30.

[350] Praktikum S. 156, Strebinger, Österr. Ch.-Z. **21** (1918) 71.

[351] Siehe auch Neumann-Spallart, Mch. II (1924) 157, E. Reichel, M. **46** (1925) 355.

[352] Z. angew. Ch. **1** (1888) 417, Rudisüle II, 340.

5 Maßanalytisch nach Volhard[353], Dutoit und Weisse[354]
6 Colorimetrisch nach Whitby[355]

Qualitative Prufung eines Gemisches von Chlorblei, Chlorsilber und Quecksilberchlorür nach N. Schoorl[356].

I Nasser Weg

1 Der ausgewaschene Niederschlag (maximal etwa 10 mg) wird mit einem großen Tropfen Wasser (etwa 0,1 cm³) auf dem Objekttrager aufgekocht und moglichst schnell abgeschleppt, die Losung enthalt Chlorblei, das entweder unmittelbar oder nach dem Einengen auskrystallisiert und durch Form und chemisches Verhalten (Tripelnitritreaktion) identifiziert wird Sind nur Spuren von Blei vorhanden, so wird mit verdunnter Salzsaure anstatt mit Wasser ausgekocht (bas Salze), es ist aber zu beachten, daß bei Anwesenheit von Quecksilber von diesem hierbei ein Teil in Losung geht (Luftsauerstoff) Als Grenzverhaltnis wird Ag Pb = 100 1 angegeben, fur Quecksilber ist es ungunstiger

2 Der Ruckstand wird mit Ammoniak betupft, um Quecksilber aufzufinden, die Schwarz- bzw Graufarbung ist noch beim Verhaltnis Hg Ag = 1 100 gut sichtbar Man erwarmt schwach, um das Ammon zu vertreiben, kocht mit Konigswasser und dampft die Losung vorsichtig (s o) zur Trockene ab Schließlich wird das Quecksilberchlorid mit Wasser ausgezogen und die Kobaltrhodanidreaktion angestellt Der Ruckstand wird selbstverstandlich gewaschen, hierauf mit Ammoniak ausgezogen und zur Krystallisation des Chlorsilbers hingestellt Die Scheidung soll noch beim Verhaltnis Hg Ag = 100 1 gelingen[357]

II Trockener Weg (trakt Sublimation)

1 Man erhitzt zuerst in der Ecke des Objekttragers uber dem Mikrobrenner, wobei sich Quecksilberchlorur verfluchtigt und bei Vorhandensein von 10 μg ein deutliches Sublimat erzeugt, wenn es maximal mit der tausendfachen Menge von einem der beiden anderen Chloride gemischt ist Das zuruckbleibende Gemenge soll nicht bis zum Schmelzen erhitzt werden Die Prufung des Sublimats geschieht wie oben („Quecksilber 2 “) angegeben

[353] F Pilch M **32** (1911) 29, E Ebler B **43** (1910 2613
[354] Rudisule II, 345, C 1911 II 1965
[355] Rudisule II 339, Z anorg Ch **67** (1910) 62
[356] Uber die Berucksichtigung der Mikroreaktionen im Gang der gewohnlichen Trennungsarbeiten vergleiche auch das oft zitierte Bottgersche Werk, auf das in diesem Zusammenhang hier ein fur allemal verwiesen sei
[357] Sollen Silberspuren neben viel Hg aufgesucht werden so ist zu beachten, daß erstere wegen Komplexbildung sich der Fallung entziehen, man wird im speziellen Fall zu entscheiden haben ob man das Mercuriion etwa durch Erhitzen vertreiben wird od dgl

2 Den Ruckstand dampft man mit Salzsaure ab, um basisches Chlorblei in das neutrale Salz zu verwandeln, bringt auf ein Stuck Nickelblech, sublimiert das Chlorblei bei schwacher Rotglut ab und pruft durch Uberfuhrung in das Tripelnitrit

3 Der Ruckstand, der außer Silber meist noch Blei enthalten wird, gibt beim Gluhen in der Reduktionszone metallisches Silber, welches mit einer Nadel abgekratzt und in Salpetersaure gelost wird, weitere Prufung mit Bichromat Die Trennung gelingt nicht mehr beim Verhaltnis Ag Pb = 100 1 Handelt es sich um den Nachweis von sehr kleinen Bleimengen, so sollen die Chloride durch wiederholtes Abdampfen mit konzentrierter Schwefelsaure (im Platintiegelchen von 1 cm^3 Inhalt) in die Sulfate ubergefuhrt und diese mit heißem Wasser getrennt werden, welche Methode bis zum Verhaltnis Ag Pb = 1 2000 entspricht[358]

§ 42. Die Gruppe der sauren Sulfide. Arsen, Antimon, Zinn.

Arsen

I. Qualitatives 1 Von den mikrochemischen Reaktionen des Arsens ist zunachst die Uberfuhrung in Ammonium-magnesiumarsenat NH_4MgAsO_4 6 H_2O wichtig Man erhalt den Niederschlag z B, wenn man eine ammoniakalische Losung des Arsenations mit einem Kornchen Magnesiumacetat versetzt Saure Losungen konnen auch mit dem Magnesiumsalz versetzt und hierauf mit Ammoniak geraucher t werden Die Krystalle unterscheiden sich gestaltlich unter dem Mikroskop nicht vom Ammoniummagnesiumphosphat, das man beim Magnesium beschrieben findet Wird eine Kontrolle gewunscht, so wascht man den Niederschlag mit Ammoniakwasser aus und fuhrt ihn durch Betupfen mit Silbernitratlosung in das braune Silbersalz uber (Beobachtung bei auffallendem Licht) Das Phosphat wird bei dieser Behandlung gelb Bei dem Versuch ist der Niederschlag aus einer chlorfreien Losung herzustellen, da das Chlor auf dem Objekttrager nicht vollkommen aus dem Niederschlag ausgewaschen werden kann (Haushofer, Schoorl) Auch die Prufung nach 3 (Bettendorff) ist sehr zu empfehlen

2 Schwefelarsen As_2S_3 ist durch Farbe, Loslichkeit in Ammoncarbonat und Schwerloslichkeit in Salzsaure gut gekennzeichnet und darum ebenfalls zum Nachweis des Arsens geeignet, man kann sich bei dieser Reaktion des Sulfidfadens (siehe S 60) bedienen

3 Die Bettendorffsche Probe, Reduktion der Arsenlosung mit einer Losung von Zinnchlorur in konzentrierter Salzsaure (Verhaltnis etwa 1 2), kann in der zugeschmolzenen Capillare vorgenommen und die in schwarzbraunen Flockchen abgeschiedene

---

[358] Uber eine kombinierte Methode vgl. Schoorls B 39

Fallung mittels der Zentrifuge gesammelt werden Mit 1 μg Arsen erhalt man eine kraftige Reaktion, die mit freiem Auge leicht erkennbar ist, die Grenze liegt bei etwa 0,02 μg As Bei solch kleinen Mengen erhitzt man die Capillare zwei Minuten lang im Amylalkoholbad (Proberohre)[359] Man achte darauf, daß die Losung tatsachlich reichlich freie Salzsaure enthalt

Uber den Nachweis als Arsenspiegel nach Liebig-Marsh vgl die analyt-chemischen Werke und Dennstedts Vortrag[360], uber den mikrochemisch-biologischen Nachweis und den Nachweis kleiner Mengen mittels des elektrischen Funkens Rudisule[361] Uber Arsenspuren in Silicatgesteinen s O Hackl[361a]

II. Quantitatives. 1 Bestimmung als Trisulfid[362, 33, 12] Die salzsaure Losung der arsenigen Saure wird unter Beachtung der ublichen Vorsichtsmaßregeln mit Schwefelwasserstoff gefallt, dieser durch Kohlensaure vertrieben, der Niederschlag bei 100° getrocknet und danach gewogen Sollte er beim Gluhen einen Ruckstand hinterlassen, so ist dieser in Abzug zu bringen — Man kann sowohl mit dem Donauschen Filterschalchen, wie mit dem Stabchen arbeiten 2 Bestimmung als Magnesiumpyroarsenat nach H Lieb[363] 3 Maßanalytisch[363] nach Pilch Arsentrioxyd wird in einigen Tropfen Lauge gelost, mit HCl neutralisiert, mit einigen Kubikzentimetern 5%iger, mit CO_2 gesattigter Natriumbicarbonatlosung versetzt und mit Jod titriert Der durch die vorhandene Salzmenge verursachte Mehrverbrauch[364] an Jodlosung wird durch einen blinden Versuch ermittelt und in Abzug gebracht Pilch arbeitete mit $n/_{100}$-Losungen und benutzte Buretten, die in $1/_{100}$ cm^3 geteilt waren Bei Einhaltung der ublichen Vorsichtsmaßregeln[365] erfordert der Umschlag 0,002 cm^3, als Indikator wurde nach Zulkowski bereitete losliche Starke[366] verwendet Vgl § 27 Ahnlich ist das Verfahren von A Brukl[367], der mit $n/_{500}$-Losungen arbeitet und eine Reihe von Vorsichts-

---

[359] H Scheucher M **42** (1921) 411

[360] B **44** (1911) 8, ferner Billeter u Marfurt Helv chim acta VI (1923) 771, s auch Lockemann Z angew Ch **18** (1905) 416 daselbst **35** (1922) 357 Chamot, Chem Microscopy 305

[361] Bd I S 44 45 oder Justus Fr **46** (1907) 478 bzw Dragendorff Ermittlung v Giften (1876) 347 Donny u Lynch Fr **9** (1870) 105 Wolff, Fr **27** (1888) 125 Vgl auch Kolthoff Fr **67** (1925) 305

[361a] C 1922 II 303

[362] Hausler Fr **64** (1924) 361 Siehe auch Strebinger Osterr Ch-Z **21** (1918) 71

[363] Pregl, O M 158 Mch II (1924) 80 — Nach einer Privatmitteilung von Heraeus Hanau werden Platintiegel bruchig wenn sie oft zur Bestimmung von P als $Mg_2P_2O_7$ verwendet worden sind Danach erscheint mir die wiederholte Anwendung von Platintiegeln fur Arsenbestimmungen bedenklich

[364] Friedheim u Meyer, Z anorg Ch **1** (1892) 407

[365] Treadwell, Quant Analyse

[366] Ist Handelsartikel Bereitung B **13** (1880) 1395

[367] Mch I (1923) 54, Keilholz C 1922 II 112 Engleson C 1921, IV 982 Fuhner, C 1918 II, 220

maßregeln empfiehlt, bezüglich deren auf die Arbeit verwiesen sei — 4. Elektrolytisch nach Mai und Hurtua.[368]

Antimon

I. Qualitatives. 1. Bei den Erkennungsformen des Antimons gibt Schoorl dem Caesiumjodostibit[369] den Vorzug; um diese Verbindung zu erhalten, benutzt man eine Lösung, die nur so viel freie Salzsäure enthält, als zur Vermeidung der Oxychloridabscheidung erforderlich ist. Man bringt an zwei gegenüberliegende Stellen des Tropfens je ein Körnchen Caesiumchlorid und Jodkalium; wo die beiden Reagenzien einander durch Diffusion und Strömung erreichen, entstehen die Krystalle der Doppelverbindung: regelmäßige Sechsecke und sechsstrahlige Sterne von orange- bis dunkelroter Farbe. Mitunter wird man vorher die farblosen Krystalle der entsprechenden Chlorverbindung wahrnehmen, die sich später in charakteristischer Weise in das rote Jodosalz umwandeln. Enthielt die Lösung fünfwertiges Antimon, so entsteht freies Jod, dessen Krystalle sich von jenen des Doppelsalzes durch dunklere Farbe und durch Löslichkeit in Jodkalium unterscheiden. Liegt ein Sublimat vor, von welchem man vermutet, daß es Antimonoxyd sei, so setzt man außer den genannten Reagenzien auch noch Salzsäure zu.[370]

Ist Zinn zugegen, so wird es vor dem Antimon gefällt, die tesseralen Oktaeder des Caesiumchlorostannats (s. u.) können natürlich nicht mit der Antimonverbindung verwechselt werden. Die Reaktion gelingt noch bis zum Grenzverhältnis Sb : Sn = 1 : 100. —

Wismut gibt eine ganz ähnliche Reaktion; zur Unterscheidung kann man die Krystalle gegebenenfalls nach dem Absaugen der Mutterlauge mit Schwefelammon räuchern, wodurch (Betrachtung bei auffallendem Licht!) die Antimonverbindung entweder in Lösung geht oder ihre Farbe nicht wesentlich verändert, während die des Wismutsalzes in dunkelbraun umschlägt.[371]

2. Am Sulfidfaden wird Antimon analog dem Blei nachgewiesen.

3. Antimonspuren verursachen eine ähnliche Leuchtreaktion wie Wismut, vgl. bei diesem.

II. Quantitatives. 1. Wägung als Trisulfid oder als Tetroxyd.[328] Die Lösung wird in der Wärme mit SH_2 gefällt, dieser mittels CO_2 verdrängt und der Niederschlag bei 190—200° auf Gewichtskonstanz gebracht. Oder man führt ihn durch Ein-

---

[368] Rudisule, I, 82.

[369] Die Zusammensetzung scheint nicht ganz sicher festzustehen. Nach H. L. Wells u. Metzger (Gm.-Kr.-Friedheim, III, II, 811) gibt es ein Salz $Cs_3Sb_2J_9$. Schoorl erwähnt in seinen B. S. 57 die Formel Cs_2SbJ_6, die versehentlich statt Cs_2SbJ_5 angegeben sein dürfte.

[370] Behrens, Mikrochem. Technik 31. — Beim eventuellen Abdampfen der überschüssigen Salzsäure beachte man, daß $SbCl_3$ flüchtig ist.

[371] Behrens, M. A. (1899) 111. — Über Ermittlung kleiner Antimonmengen s. a. Brahmachari, Das u. Sen, C. 1925, II, 2179; Beam u. Freak, C. 1919, IV, 649.

hangen in (rote) Salpetersauredampfe und maßiges Gluhen in Sb_2O_4 uber, das gewogen werden kann 2 Maßanalytisch nach A Brukl, vgl Arsen

Zinn

I. Qualitatives. 1 Das Zinn wird in der Regel als vierwertiges Ion nachgewiesen Versetzt man seine stark salzsaure Losung mit einem Kornchen Rubidiumchlorid, so entsteht die Verbindung Rb_2SnCl_6 (Schoorl) Sie bildet farblose tesserale Oktaeder und Tetraeder, die eine Große von etwa 20 μ erreichen Die Reaktion gelingt noch mit 0,01 μg, das Grenzverhaltnis ist Sb Sn = 100 1

Caesiumchlorid liefert eine ganz ahnliche Verbindung[372], die entsprechend ihrer geringeren Loslichkeit kleinere Krystalle bildet (Ist zugleich Eisen zugegen, so wird man das Auftreten von langgestreckten Rhomben beobachten, die einem Chloroferrit[373] angehoren)

2 Zinnchlorur bildet mit Chlorkalium ein schon krystallisierendes Doppelsalz Will man das Reduktionsvermogen der Zinnoxydulverbindungen verwerten, so trankt man eine Baumwollfaser mit der betreffenden Losung und bringt sie nach dem Eindunsten in eine Losung von Goldchlorid, in der sich die Faser in kurzer Zeit violett farbt Man unterlasse nicht, einen Parallelversuch von gleicher Dauer mit der Faser allein anzustellen

Kupfer-Zinnlegierungen werden mit Salpetersaure behandelt der Ruckstand von Metazinnsaure wird nach fluchtigem Auswaschen mittels Salzsaure und Wasser in bekannter Weise in Losung gebracht und mit Rubidiumchlorid gepruft Uber den Nachweis des Kupfers und der anderen Metalle s u

II. Quantitatives. Fallung der Zinnsaure nach J Donau[328] Die schwach salzsaure Losung des Zinn-(IV-) Chlorids wird mittels uberschussigem Ammoniumnitrat gefallt langere Zeit erwarmt, filtriert und der Niederschlag mit ammonnitrathaltigem Wasser gewaschen Nach dem Trocknen wird er stark gegluht und als SnO_2 gewogen Die Versuche wurden mit dem Donauschen Schalchen ausgefuhrt

Eine „Halbmikromethode" zur quantitativen Analyse von Zinn-Blei-Legierungen haben kurzlich J Kuhlmann und J Großfeld angegeben[374]

Qualitative Prufung eines Gemisches der Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn[375].

Der Niederschlag wird in der kleinen Probierohre mit 25%iger Salzsaure erhitzt (vgl § 10), solange noch Schwefelwasserstoff ent-

---

[372] Haushofer, 31 [373] Duclous l c (Tabelle)
[374] C 1925, II, 1545, uber hierher gehorige Mikrobestimmungen s a. Paneth und Mitarb B 55 (1922) 775 [375] Schoorls B 55

weicht und mittels Ausschleuderns von der Losung getrennt Arsen bleibt wesentlich im Ruckstand (der unter Umstanden auch Schwefelkupfer und Schwefelquecksilber in Spuren enthalten wird), Zinn und Antimon gehen in Losung

1 Der Ruckstand wird mittels Konigswasser 1 1 oder mittels Bromdampf in Losung gebracht, auf dem Objekttrager abgedampft und die zuruckbleibende Arsensaure als Ammoniummagnesiumverbindung erkannt

2 Die Losung wird, wenn notig, konzentriert, aber nicht zur Trockene gebracht und in 2 Teile geteilt, den einen pruft man mittels Rubidiumchlorid auf Zinn, den anderen mittels Caesiumchlorid und Jodkalium auf Antimon Ist nur sehr wenig Substanz vorhanden, so kann die zweite Probe genugen, man wird bei sorgfaltiger Durchmusterung die kleinen farblosen Oktaeder der Zinnverbindung neben den roten Sternen des Jodostibits wahrnehmen konnen

Anmerkungen 1 Sind nur Spuren von Zinn, z B $^1/_{100}$ bis $^1/_{1000}$ vom Gewichte des Antimons vorhanden, so kann man das Verhaltnis der beiden verbessern, indem man die gemischten Sulfide mit 3—4%iger Salzsaure kocht Es wird dann relativ mehr Zinn als Antimon gelost und der Nachweis kann dadurch ermoglicht werden

2 Ist umgekehrt eine Spur Antimon neben viel Zinn aufzusuchen, so fallt man das erstere aus der salzsauren Losung mit Stanniol[376] Das reduzierte Antimon wird mit Salpetersaure erwarmt, der Tropfen zur Trockne gebracht, der Ruckstand in Salzsaure gelost und mit Caesiumchlorid und Jodkalium gepruft Auf diese Weise kann das Grenzverhaltnis ebenfalls auf 1 1 000 und weiter gebracht werden

3 Um Spuren von Arsen neben großeren Mengen der beiden anderen Begleiter zu erkennen, destilliert man die Sulfide mit Salzsaure von 25% und fangt das Destillat in Schwefelwasserstoffwasser auf, in welchem sich Flockchen von Schwefelarsen finden werden, die man in bekannter Weise weiter pruft Es kann auf diese Weise ein 1 Teil Arsen neben der 1000fachen Menge Antimon ermittelt werden[377]

§ 43. Die Gruppe der basischen Sulfide: Blei-, Wismut-, Kupfer-, Cadmium-, Quecksilber-Ionen.

Blei

Die Reaktionen des Bleis sind schon im § 41 besprochen worden, hier mussen wir hinzufugen, daß das Eintreten der schonen Tripelnitritreaktion durch die Gegenwart von Wismut verhindert wird Von anderen Metallen storen die 100fache Menge Cadmium und, wie schon bemerkt, die 300fache Menge Kupfer[378]

---

[376] Kaufliches Stanniol ist fur diese Zwecke zu unrein, man laßt daher ein wenig reines Zinn auswalzen

[377] Schoorls B 61 Uber den Nachweis minimaler Antimonmengen s auch J Petersen, Z anorg Ch **88** (1914) 108

[378] Schoorls B 64

Wismut

I Qualitatives. 1 Nachweis als Natriumwismutsulfat Die Losung (Nitrat) wird mit einer kleinen Menge $^{2}/_{1}$ n-Schwefelsaure und einem Tropfchen Natriumsulfatlosung versetzt, auf dem Wasserbad, wenn notig, etwas eingedampft, bis Krystalle sichtbar werden gut ausgebildete Stabchen, teils einzeln, teils in Buscheln und sagebockartigen Massen (auch als Reaktion auf Natriumion geeignet) Blei- und Quecksilbersalze sind vorher zu entfernen[379]

2 Uber den Nachweis als Caesiumverbindung $Cs_2BiCl_5 \cdot 2^1/_2 H_2O$ siehe die Literatur[380] Empfindlich und charakteristisch ist auch die Uberfuhrung in das Chromat mit darauffolgender Reduktion Man laßt die zu prufende Losung am Ende einer Baumwollfaser eindunsten, bringt hierauf in Bichromatlosung und beobachtet bei Gegenwart von Wismut eine kraftige Gelbfarbung, wird der Faden hierauf in alkalische Zinnchlorurlosung eingefuhrt, so farbt er sich infolge Bildung von metallischem Wismut schwarz Blei zeigt, wie schon bemerkt, diese letztere Reaktion, welche 0,001 μg Wismut zu erkennen erlaubt, nicht Die Reduktion mittels alkalischer Zinnchlorurlosung kann uberhaupt als Kontrolle fur Wismutfallungen (namentlich Krystallfallungen) empfohlen werden Wismutjodid ist leicht sublimierbar[381]

3 Nachweis mittels Luminescenz nach J Donau[382] Aus einem Porzellan-, Quarz- oder Platinrohrchen laßt man Wasserstoff (aus dem Kippschen Apparat) austreten, der mindestens eine mit Wasser beschickte Waschflasche passiert hat Der Wasserstoffstrom wird angezundet, die Flamme soll nicht mehr als $^1/_2$ cm lang sein Man ruhrt ferner moglichst reines Calciumcarbonat mit Wasser zu einem dunnen Brei an und entnimmt dann kleine Mengen davon mittels einer Platinose, eines am Ende etwas plattgeschlagenen Platindrahts, eines Wedekindschen Magnesiastabchens oder auch eines schmalen Glimmerstreifchens Die Reaktion selbst kann in folgender Weise ausgefuhrt werden

Man gluht zunachst die auf dem Draht befindliche Kalkverbindung in der Flamme schwach aus, bringt dann mittels einer zweiten Ose die wismuthaltige Losung hinzu und gluht nochmals schwach aus Legt man nun nach dem Abkuhlen das Praparat wiederholt kurze Zeit an den unteren Flammenrand an, so ist im Augenblick des Auftrettens der Flamme eine cyanblaue Luminescenz zu bemerken In dem Maße, als der Kalk zu gluhen anfangt, verschwindet naturlich die Luminescenz da sie von der Gelbglut verdeckt wird

Die Empfindlichkeit der Reaktion ist eine hervorragende, denn die kleinste nachweisbare Menge betragt ein Zehnmillionstel-

---

[379] Bottger 236

[380] Behrens-Kley, M A 96, Bottger l c

[381] Mayrhofer, Az 125

[382] M 34 (1913) 949

Milligramm Wismut Bei diesen großen Verdunnungen ist wegen der nicht mehr intensiven Leuchterscheinung ein dunkler Beobachtungsraum und die Ausfuhrung eines Parallelversuches angezeigt Er wird etwa so angestellt, daß man in eine weitere, in einer Ose befindliche und vorher schwach ausgegluhte Kalkprobe ein Tropfchen Wasser bringt, gleichfalls mit der Wasserstoffflamme behandelt und hierauf mit dem ersten Praparat vergleicht Es ist zweckmaßig, die beiden Osen oder Platindrahte, mittels welchen die Reaktion vorgenommen wird, nebeneinander in einen Glasstab einzuschmelzen und die Osen, beziehungsweise Drahtenden einander moglichst zu nahern

Auch Mangan und Antimon[383] geben derartige Luminescenzreaktionen, beim ersteren ist das Leuchten gelb, beim letzteren grunblau

II Quantitatives 1 Bestimmung als Oxychlorid nach J Donau[328] Die salpetersaure Losung (z B von Wismutoxyd) wird mit Ammoniak nahezu neutralisiert und nach dem Versetzen mit Salmiak mittels Wasser gefallt, nach dem Absetzen wird der Niederschlag filtriert und bei 100° getrocknet 2 Elektrolytisch nach L Kurthy und H Muller[383a]

Kupfer

I. Qualitatives. 1 Unter den Krystallfallungen verdient das Kaliumkupferbleinitrit wegen seines charakteristischen Aussehens und wegen der gunstigen Grenzverhaltnisse den Vorzug vor anderen Erkennungsformen Die Reaktion ist beim Blei besprochen worden

2 Die Blaufarbung, welche Kupfersalze mit Ammoniak liefern, kann in der Capillare nach § 18 sehr kleine Mengen von Kupfer anzeigen Ferner kann man u a die zu prufende Salzlosung in bekannter Weise auf ein Faserende ubertragen, mit Schwefelammon rauchern (Braunfarbung), mit Bromdampf entfarben und mit Ferrocyankalium hierauf die bekannte Reaktion ausfuhren Empfindlichkeit etwa 0,01 μg Cu

3 Uber die qualitative Elektrolyse von Kupfer- (u a) Losungen vgl die Literatur[384] Ebenso uber eine große Reihe weitere Reaktionen[385]

II. Quantitatives. Die große Zahl der Bestimmungsmethoden ist aus folgender Ubersicht zu entnehmen 1 Elektrolytisch als Metall nach Pregls O A S 164[386] 2 Wagung als Oxyd nach Donau[328,338] Das in ublicher Weise gefallte und gewaschene Oxyd wird nach dem Gluhen nochmals gewaschen, um adsorbierte Alkalien zu entfernen 2a Benedetti-Pichler fallt[387] bei der Trennung vom Silber das Filtrat vom Chlorsilber, das sich in

---

[383] F Paneth, B **51** (1918) 1739

[383a] Biochem Z **149** (1924) 238 Vgl noch Cuny und Poirot C 1924, I, 1419, Laporte, C 1924, I, 2531 — Uber Poloniumbest s Lattes und Lacassagne, C 1924, I, 1982

[384] Kaiser, Technik d mod Mikroskops (Wien 1906), S 316 ff Methoden S 172, Stahler-Tiede-Richter, II, 793, u a

[385] s Tabellen Uber die Reaktion mit Dimethylglyoxim vgl unter Nickel

[386] Abgedruckt im Praktikum S 159 Uber Literatur vgl Anm 181 und Methoden S 299

[387] Praktikum S 157, Fr **64** (1924) 409

einem 15-cm³-Porzellantiegel befindet, bei Siedehitze mit 1%iger Kalilauge, die tropfenweise zuzusetzen ist, bis sich der Niederschlag ballt, kocht dann noch 2—3 Minuten und zieht die Losung mittels des Filterstabchens ab Man wascht mindestens viermal mit heißem Wasser Das Gluhen geschieht am besten im elektr Ofen 3 Strebinger und Pollak[388] fallen bei der Trennung Nickel-Kupfer ersteres aus der ammoniakalischen Losung mittels alkoholischem Dimethylglyoxim, filtrieren mittels des Preglschen Filterrohrchens (Abb im Original) und versetzen das Filtrat mit 3—4 Tropfen 1%iger alkoholischer Benzoinoximlosung Wenn sich nach 20—30 Minuten langem Erhitzen der schmutziggrune Niederschlag schon abgesetzt hat, filtriert man wie oben, wascht mit heißem ammoniakalischem Wasser und mit Alkohol 1 1 und wagt nach volligem Trocknen (im Trockenblock) 4 Wagung als Sulfid (CuS) nach Strebinger[389] 5 Colorimetrisch[390] 6 Jodometrisch nach N Schoorl[390a]

Cadmium

I. Qualitatives. 1 Liegt Losung eines reinen Cadmiumsalzes vor, so durfte der Nachweis als Sulfid, das man auf der Faser fixiert, die empfindlichste und charakteristischste Reaktion darstellen, man verfahrt, wie beim Kupfer angegeben und prutt das gelbe Faserende mit Schwefelammon und mit 5 fach verdunnter Schwefelsaure ersteres ist ohne Einfluß, letztere lost leicht auf Bei Gegenwart von Kupfer kann man den Faden vorher in ein Gemisch von Schwefelnatrium- und Cyankaliumlosung eintauchen, wodurch Schwefelkupfer bekanntlich aufgelost wird

2 Von den Krystallfallungen sei zunachst das Cadmiumoxalat $CdC_2O_4 \cdot 3H_2O$[391] erwahnt, das durch Einfuhrung eines Kornchens Oxalsaure in die moglichst neutrale Losung entsteht farblose Parallelogramme mit einem spitzen Winkel von 63° Eine Ausloschungsrichtung schneidet die Langsrichtung unter 24° Die anderen Metalle der Gruppe storen im allgemeinen nicht da ihre Oxalate schwerer loslich sind und mehr oder weniger pulverig ausfallen Ahnlich verhalt sich das Zink wenn es in kleiner Menge (z B $^1/_{10}$ vom Cd) zugegen ist

3 Bringt man zu Cadmiumchlorid (oder Nitrat nicht Sulfat welches notigenfalls durch Abdampfen zur Trockne gebracht worden ist ein Tropfchen gesattigte Rubidiumchloridlosung so entstehen stark lichtbrechende Rhomboeder Rb_4CdCl_6 (Schoorl[392]) sie erscheinen im mikroskopischen Bilde oft als Sechsecke und sind u a durch ihre schwache Doppelbrechung von etwa auskrystallisierendem Rubidiumchlorid zu unterscheiden — Ist sehr wenig Substanz vorhanden so konnen die Reaktionen

---

388 Mch I (1923) 72, II (1924) 125

389 Osterr Ch-Z 21 (1918) 71

390 Rudisule III 155 — S a noch Fontes und Thivolle C 1923, IV, 701, C Brenner, Helv ch acta 3 (1920) 95 R und H Imbert und Pilgrain, C 1924, I, 1979, Keilholz C 1922 II 113

390a C 1926, I, 1464

391 Behrens-Kley, M A 73, Haushofer, M R 53

392 Schoorls B, S 70

2 und 3 kombiniert werden man fällt zuerst mit Oxalsäure, vertreibt diese durch Erhitzen, löst in Salzsäure und verfährt hierauf nach 3

4 Cadmiumchromat wird nach Böttger[393] folgendermaßen als Erkennungsform benutzt „Zu einem Tropfen der neutralen, ammonsalzfreien Lösung werden einige Körnchen festes Kaliumchromat gegeben Cadmiumchromat fällt in Würfeln mit stark lichtbrechenden Flächen aus, die bei weiterem Wachstum leicht unregelmäßige aber scharf begrenzte Formen annehmen Neben den Würfeln treten manchmal ebenfalls scharf begrenzte Flächen (Rechtecke) auf Ein Überschuß an Reagens ist vorteilhaft Wenn nicht alsbald Krystallisation eintritt, wird langsam eingedunstet, wobei am Rande Krystallisation eintritt Blei muß zuvor abgetrennt werden, am besten mit Kaliumsulfat "

II. Quantitative Bestimmungen scheinen noch nicht ausgeführt worden zu sein (#).

Quecksilber

ist im § 41 behandelt worden

Qualitative Prüfung eines Gemisches der Sulfide von Blei, Wismut, Kupfer, Cadmium und Quecksilber[394].

Der Sulfidniederschlag wird, wie beim gebräuchlichen analytischen Gang, mit Salpetersäure von 25 % so lange gekocht, bis keine Einwirkung mehr stattfindet, wozu in der Regel einige Minuten genügen Man filtriert oder zentrifugiert und prüft Lösung und Rückstand wie folgt

A Lösung

1 Die Lösung wird in einer Ecke des Objektträgers abgedampft, der Rückstand mag etwa 1—10 mg betragen Man befeuchtet mit einem Tropfen 10%iger Schwefelsäure und erhitzt, bis die Salpetersäure vertrieben ist und die Schwefelsäure zu verdampfen beginnt Nach dem Abkühlen wird ein Tropfen Wasser zugesetzt, einige Minuten bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und abgeschleppt Der Rückstand, welcher Bleisulfat sein kann, wird mittels der Tripelnitritreaktion identifiziert Wenn die Menge es erlaubt, soll ein Teil des Bleisulfats in Ammonacetat (Ammon im Überschuß) gelöst werden, die Lösung wird zentrifugiert und etwa Ungelöstes auf Wismut geprüft

2 Die abgezogene Lösung wird an einer anderer Stelle des Objektträgers so lange erhitzt, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen Kocht man jetzt mit einem großen Tropfen Wasser, so bleibt basisches Wismutsulfat zurück, es ist in verdünnter Salpetersäure zu lösen und mit Natriumsulfat zu prüfen

393 Böttger, S 232
394 Schoorl s B, S 73

3 Die vom Wismut abgeschleppte Losung wird in einem Platintiegelchen (Loffel) eingedampft und eine Minute lang zum eben beginnenden Gluhen erhitzt Hierbei zerfallt **Kupfersulfat** unter Bildung von Oxyd, wahrend das Cadmiumsalz wesentlich intakt bleibt Man zieht daher wieder mit Wasser aus, wascht das am Tiegel haftende Kupferoxyd durch Abspulen mit Wasser, lost in warmer Salpetersaure und pruft naher (Tripelnitritreaktion, Blutlaugensalz)

4 In der Losung ist **Cadmium** enthalten, das man in bekannter Weise identifiziert[395]

Das Grenzverhaltnis betragt zwischen Blei und Wismut einerseits und zwischen Kupfer und Cadmium andererseits bloß 1 50 dagegen kann Cadmium neben Kupfer noch beim Verhaltnis 1 1000 erkannt werden Auch umgekehrt ist sehr wenig Kupfer neben viel Cadmium nachweisbar das Grenzverhaltnis konnte aber von Schoorl, dem wir diese Angaben verdanken, nicht festgestellt werden, da sich alle von ihm nach dieser Methode gepruften Cadmiumsalze des Handels als kupferhaltig erwiesen[396]

Uber spezielle Methoden zur Auffindung von Spuren von Blei Wismut Kupfer oder Cadmium vgl die ofter zitierte Abhandlung desselben Autors[397]

B Ruckstand[398]

Der Ruckstand von der Behandlung mit Salpetersaure besteht der Hauptsache nach aus Schwefel und evtl **Schwefelquecksilber** Weiter kann er in kleiner Menge die Sulfide von **Blei**, **Wismut** **Kupfer** und **Cadmium** enthalten, von welchen einzelne Teile durch Umhullung mit Schwefel dem Angriff der Saure entzogen wurden, ferner **Zinnoxyd**, wenn das Zinn ursprunglich als Oxydul vorhanden und durch Schwefelammon unvollkommen gelost worden war, endlich die **Sulfate** von **Blei**, **Barium** und **Strontium** Zur weiteren Behandlung wird das vorhandene Material in mindestens 2 Teile geteilt

1 Der eine Teil dient zur Untersuchung auf **Quecksilber** Man erwarmt mit Konigswasser und dampft die Losung vorsichtig (s o) ab, der Ruckstand wird in Wasser gelost und entweder mit einem Kupferdrahtchen (0,1 mm) 10 Minuten lang auf 60—80° erwarmt oder uber Nacht damit in Beruhrung gelassen Das amalgamierte Kupfer wird nach S 143 verarbeitet und das Sublimat unter dem Mikroskop untersucht Es kann **Quecksilbertropfen** enthalten, ferner Krystalle von arseniger Saure (aus den Reagenzien), die evtl eine nochmalige Trennung erforderlich machen oder nach bekannten Methoden zu identifizieren sind Der Nachweis des Quecksilbers gelingt auf diese Weise wenn 0,01 mg davon

[395] Uber eine Trennung von Kupfer und Cadmium mittels Isatin s J B Menke, C 1923, II, 706

[396] Interessant ware eine Prufung des nach Mylius und Groschuff (C 1916, II, 986) gereinigten Wismuts (#)

[397] Schoorls B 77

[398] Schoorls B 83

neben der tausendfachen Menge anderer Metalle vorhanden ist. In vielen Fällen kann es genügen, die ursprüngliche Lösung unmittelbar mit Kupfer zu behandeln.

2. Der andere Teil des Rückstandes dient zur Aufsuchung der übrigen oben erwähnten Bestandteile. Man vertreibt Schwefel und Quecksilber durch schwaches Glühen in einem Porzellantiegelchen und erhält so einen neuen Rückstand, der wesentlich die Oxyde von Blei, Wismut, Kupfer, Cadmium und Zinn, ferner die Sulfate von Blei, Barium und Strontium enthalten kann. Zur weiteren Prüfung ist zu bemerken, daß man die erstgenannten Metalle (bis zum Zinn) nicht leicht hier allein finden wird, da mindestens ein Teil immer dort angetroffen werden wird, wo dies der regelrechte Gang vorschreibt. Dagegen können Spuren von Barium und Strontium dem Analytiker völlig entschlüpfen, wenn sie nur nach dem gebräuchlichen Verfahren gesucht werden.

Der Rückstand wird mit Salpetersäure am Wasserbad zur Trockene gebracht und hierauf mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen.

α) Die Lösung enthält Blei, Wismut, Kupfer, Cadmium und wird in bekannter Weise geprüft.

β) Der Rückstand kann zunächst Bleisulfat enthalten, man zieht es mit Ammonacetat aus, versetzt mit Kupferacetat und stellt die Tripelnitritreaktion an.

γ) Hinterläßt auch die Behandlung mit Ammonacetat einen Rückstand, so kann er vor allem Zinnoxyd sein, man versucht es mit konzentrierter Salzsäure in Lösung zu bringen und prüft mit Rubidiumchlorid.

δ) Was sich jetzt noch nicht gelöst hat, ist als Barium- oder Strontiumsulfat anzusprechen, man krystallisiert aus heißer konzentrierter Schwefelsäure um und erhält die noch zu beschreibenden Formen. Über eine etwa wünschenswerte Trennung vgl. ebenfalls später.

Die Prüfung auf Zinnoxyd und auf Bariumsulfat kann auch direkt an dem geglühten Rückstand geschehen, von welchem wir unter 2 ausgegangen sind.

Quantitative Methoden, die die ganze Gruppe umfassen, harren z. T. noch der Ausarbeitung (#). Eine der vorhandenen Lücken dürfte der folgende Paragraph ausfüllen.

§ 44. Die quantitative Analyse der Bronze.

Nachfolgend beschriebenes Verfahren zur mikrochemischen quantitativen Analyse der Bronze wurde zum Zwecke der Untersuchung antiker Bronze- und Kupfergegenstände ausgearbeitet, von denen für die Untersuchung nur geringe Mengen zur Verfügung standen. Außer den Hauptbestandteilen Kupfer und Zinn waren meist noch Antimon, Arsen, Silber,

Blei, Wismut, Eisen, Nickel, Kobalt, Phosphor und Schwefel in geringen Mengen vorhanden [399]

15—20 mg der (von Patina vollig befreiten) Legierung werden in einen 10 cm^3 fassenden Porzellantiegel, der auf der Kuhlmannwage mitsamt Filterstabchen austariert worden ist eingewogen (Benutzt wurde ein Filterstabchen aus dem Glas eines Verbrennungsrohres Die Asbestfilterschicht muß ziemlich dicht sein, um keine Trubung durchzulassen, doch muß das Stabchen bereits bei geringem Unterdruck filtrieren, da sich sonst durch die Wirkung der Zinnsaure das Filter vollstandig verlegt) Das Saugstabchen wird einstweilen (Filterschicht nach oben!) staubfrei aufbewahrt, der Tiegel mit einer Glaskugel, wie sie Abb 77 zeigt bedeckt und dann 0,2 cm^3 konzentrierter Salpetersaure ($d = 1,45$) mit einer Pipette zugegeben, indem man die Glaskugel etwas lüftet und uber ihre Wandung und den die Tiegelwandung beruhrenden Schnabel a die Saure einlaufen laßt Die (vor Verwendung stets mit Permanganat-Schwefelsaure zu entfettende) Glaskugel wird wieder aufgesetzt, das Ganze mit einem Becherglas zugedeckt und etwa uber Nacht sich selbst uberlassen (Bei Anwendung von 25—35 mg Legierung sind 0,3 cm^3 Salpetersaure zu nehmen) Der mit der Glaskugel bedeckte Tiegel kommt auf ein Asbestdrahtnetz und wird mit der Sparflamme eines Bunsenbrenners erhitzt Man halt die Losung drei Minuten lang im Sieden, laßt dann auskuhlen und spult endlich die Glaskugel mit etwa 4 cm^3 destilliertem Wasser ab, indem man mit den Fingern der linken Hand die Glaskugel am Stiel b etwa 1 cm hochhebt und langsam dreht, wahrend man aus einer Spritzflasche Wasser langsam auf die Oberseite der Kugel auftropfen laßt, bis der Tiegel zur Halfte mit Flussigkeit erfullt ist Die Losung wird entweder auf dem Wasserbade (Umhullen des Tiegels mit Stanniol) oder auf dem Asbestdrahtnetz (uber der Sparflamme des Bunsenbrenners) funf Minuten nahe bei Siedetemperatur erhalten Wahrend des Anwarmens der Flussigkeit schwenke man des ofteren um da sonst die konzentrierte blaue Losung am Boden des Tiegels Anlaß zum Stoßen gibt Nach kurzem Absitzen wird die Flussigkeit durch das Filterstabchen abgezogen Man arbeite dabei mit moglichst geringem Unterdruck und verstarke denselben spaterhin immer nur gerade um so viel als notig, um die Filtration im Gang zu erhalten Nur auf diese Weise laßt sich die Filtration ohne sehr großen Zeitaufwand durchfuhren Gewaschen wird dreimal mit etwa 2 cm^3 Wasser dem 1 ‰ konzentrierte Salpetersaure zugesetzt wird Mit jedem Waschwasser kocht man im Tiegel einmal kurz auf (Drehen uber der Bunsenflamme) senkt sogleich wieder das Saugstabchen in die heiße Flussigkeit ein und beginnt mit dem Saugen Tiegel und Stabchen mit dem gewaschenen Ruckstand kommen zunachst in den Trockenschrank, dann in den Tiegelofen wo sie 10 Minuten auf etwa 800° erhitzt werden Die Wagung gibt das Gewicht der Summe Zinnoxyd plus Antimontetroxyd (außerdem enthalt der Niederschlag bekanntlich gegebenenfalls noch Kieselsaure Phosphorsaure Arsensaure usw und auch noch geringere oder großere Mengen basischer Oxyde, wie CuO PbO usw) — Die Bestimmung von Kupfer und Blei erfolgt elektrolytisch mit Hilfe der F Preglschen Apparatur (l c S 107 Das Filtrat von der Zinnsaure wird deshalb gleich in dem fur die Elektro-

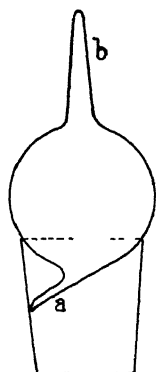



Abb 77 Auflosen von Legierung in Salpetersaure

[399] Unveroffentlichte Versuche von A Benedetti-Pichler Die Proben stammten aus dem hiesigen Landesmuseum Kustos Prof Dr Walter Schmid

lyse bestimmten Reagenzgläschen (vorher entfettet!) aufgefangen und dann auf dem Wasserbad unter Luftaufblasen auf etwa 4 cm³ eingeengt. Nach dem Erkalten setze man drei Tropfen reinen Alkohol zu, befestige das Reagenzglas im Elektrolysenstativ, führe die beiden gewogenen Elektroden ein und schalte den Strom ein[399a]. Die Elektrolyse wird mit 2,3 bis 2,5 Volt Spannung bei Zimmertemperatur durchgeführt. 45 Minuten nach Beginn wird die Innenwand des Reagenzgläschens mit wenigen Tropfen der oben erwähnten sehr verdünnten Salpetersäure abgespült und nach weiteren fünfzehn Minuten werden die Elektroden aus der Lösung herausgezogen und sogleich in destilliertes Wasser gebracht. (Falls viel Nickel in der Legierung enthalten wäre, mußte dieses erste Waschwasser zur Nickelbestimmung mit dem Elektrolyten vereinigt werden.) Das Kupfer scheidet sich stets als schön glänzender Überzug aus, die Kathode konnte also, ohne daß Verluste zu befürchten waren, vor dem Trocknen mit Alkohol und Äther behandelt werden. Es genügt jedoch, Kathode wie Anode vor dem Trocknen über der Bunsenflamme noch einmal in frisches, destilliertes Wasser zu tauchen. Die Gewichtszunahme der Kathode entspricht der Menge des vorhandenen Kupfers und Silbers. Das auf der Anode abgeschiedene Bleisuperoxyd wurde mit dem Faktor 0,853 auf Blei umgerechnet[400]. — Der Elektrolyt wird in dem Reagenzgläschen, in dem die Elektrolyse vorgenommen worden ist, im Wasserbad unter Luftaufblasen auf etwa $^1/_2$ cm³ eingeengt, mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) und etwa 2 cm³ Schwefelwasserstoffwasser versetzt, nach etwa einstündigem Stehen von ausgefallenen Sulfiden (Bi) durch ein Filterstäbchen abgezogen und mit etwas verdünnter Schwefelsäure nachgewaschen. Die Lösung wird in einem mit Filterstäbchen austarierten Mikrobecher aufgefangen, in demselben (Becher in Stanniol eingewickelt) auf dem Wasserbade unter Luftaufblasen auf etwa 1 cm³ eingeengt (wodurch auch der überschüssige Schwefelwasserstoff entfernt wird, eine etwaige Trübung wird durch Zusatz von Brom — Bromdampf aus der Bromwasserflasche in den Becher fallen lassen! — aufgelöst) und durch Zusatz von wenigen Tropfen alkoholischer Dimethylglyoximlösung, etwas fester Weinsäure und Ammoniak das Nickel gefällt. Die Glyoximverbindung wird mit heißem Wasser gewaschen und bei 115—120° getrocknet.

§ 45. Die Ionen der Eisengruppe

werden bekanntlich in drei Untergruppen gebracht, deren Trennung auf bekannte Weise erfolgt, wir wollen deshalb gesondert behandeln: I. Kobalt, Nickel, II. Eisen, Aluminium, Chrom, III. Zink, Mangan.

Bei Gegenwart von gewissen Säuren begegnet man in dieser Gruppe bekanntlich auch noch den Erdalkalimetallen, einschließlich Magnesium. Hierzu ist zu bemerken[401], daß man die Borate durch einen reichlichen Zusatz von Chlorammon eliminieren kann, ferner ist Oxalsäure gegebenenfalls durch Erhitzen zu zerstören. So bleibt wesentlich nur die Phosphorsäure übrig, welche als Zinn- oder Ferrisalz in bekannter Weise abgeschieden werden muß.

Wichtig ist noch, daß die beiden Reagenzien Ammoniak und Schwefelammon frei von Carbonat bzw. Sulfat sein müssen.

Kobalt.

I. Qualitatives. Der Nachweis des Kobalts geschieht am besten als Mercurikobaltrhodanid $CoHg(CNS)_4$. Hierzu gibt

---

[399a] Der Rückflußkühler ist in diesem Falle überflüssig.
[400] Rüdisüle, 3, 486 ff. [401] Schoorl s B., S. 90.

Schoorl folgende Vorschrift: man löst 5 g Sublimat und ebensoviel Rhodanammon in 6 g Wasser unter gelindem Erwärmen und betupft die zur Trockne eingedunstete Probe (unter der Lupe) mit diesem Reagens, ohne den Objektträger mit der Glas- oder Platinspitze zu berühren (s. Quecksilber S. 144). Vom Reagens ist möglichst wenig zu nehmen. Es entstehen tiefblaue Drusen von prismatischen, oft zugespitzten Krystallen des rhombischen Systems, auch wohl unregelmäßige, spitzwinklige Dreiecke, Klumpen und Stachelkugeln. (Bei Gegenwart von Zink oder Cadmium erhält man blaßblaue Mischkrystalle[402].) Kleine Mengen von Nickel sind nicht hinderlich, aber eine dem Kobalt gleiche Quantität dieses Ions beeinträchtigt bereits Form und Schönheit der Krystalle. Ist die zehnfache Menge Nickel zugegen, so können sie überhaupt ausbleiben.

Das Doppelsalz ist so charakteristisch, daß weitere bestätigende Reaktionen in der Regel nicht notwendig sein werden. Übrigens können als solche die Mikroboraxperle, ferner die Reaktion mit Kaliumnitrit und Essigsäure (sehr kleine gelbe Würfel und Oktaeder) endlich die Fadenfärbung mit Nitroso-β-Naphthol angeführt werden[403].

II. Quantitatives. 1. Wägung als Metall nach Donau[328]. Trennung von Nickel: Die schwach salzsaure Lösung wird erwärmt und tropfenweise mit einer Lösung von Nitrosobetanaphthol in 50%iger Essigsäure versetzt, der Niederschlag filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Zuletzt wird ein Tropfen Oxalsäurelösung durchs Filter fließen gelassen und überdies etwas Oxalsäure zum Niederschlag gebracht. Nach dem Trocknen wird erst schwach, später stark an der Luft erhitzt, zuletzt im Wasserstoffstrom geglüht. 2. Maßanalytisch nach C. Brenner[403a].

Nickel.

I. Qualitatives. Von den mikrochemischen Reaktionen des Nickels ist die Überführung in die Dimethylglyoximverbindung[404]

$$\begin{pmatrix} CH_3 \cdot C : NO \\ CH_3 \cdot C : NO \end{pmatrix} Ni \begin{pmatrix} CH_3 \cdot C : NOH \\ CH_3 \cdot C : NOH \end{pmatrix}$$

empfindlich und charakteristisch: die zu prüfende Lösung wird mit Ammoniak übersättigt, mit Dimethylglyoxim in Substanz versetzt, gelinde erwärmt und abkühlen gelassen. Es entstehen rote Nadelbüschel von schönem Pleochroismus (rotviolett-braungelb). Sublimierbar[405]. (Cuprilösungen geben eine ähnliche Reaktion, auch in diesem Fall sind die Krystallchen pleochroitisch, und der Farbenwechsel ist sogar ein ähnlicher, aber während die rote Farbe bei der Nickelverbindung auftritt, wenn die Polarisationsebene des

---

402 Behrens-Kley, 76.

403 A. **351** (1907) 426.

403a C. 1920, II, 628.

404 Tschugaeff, Z. anorg. Ch. **46** (1905) 144. Die Einführung in die mikrochem. Analyse verdanken wir Schoorl B. S. 93. M. B. Danheiser empfiehlt bei der Prüfung nickelhaltigen Stahls folgendes Reagens: 5 g Citronsäure in 90 cm³ NH_3, d = 0,90 mit 10 cm³ einer 1%igen Lösung von Dimethylglyoxim in Alkohol versetzt, C. 1921 IV, 1255.

405 Praktikum S. 100.

Nicols senkrecht zur Langsrichtung der Nadeln steht, ist das Verhalten der Kupferverbindung gerade das Entgegengesetzte Auch sind die Krystalle der Kupferverbindung nicht fein, nadelformig, sondern mehr derb, prismatisch) Obwohl der Versuch auch bei Gegenwart von viel Kobaltion ausgefuhrt werden kann (wobei man dem Tropfen noch Ammonacetat zusetzt), so empfiehlt es sich doch, dieses Ion vorher in komplexe Form uberzufuhren Es geschieht dies am bequemsten durch Zusatz von uberschussigem Ammoniak und Schutteln mit Luft Ein Teil Nickel kann bei Gegenwart von 5000 Teilen Kobalt leicht aufgefunden werden

Will man umgekehrt Spuren von Kobalt neben viel Nickel entdecken, so empfiehlt sich die Abscheidung des ersteren als Kaliumnitritverbindung, Zentrifugieren derselben, Auflosen in konzentrierter Salzsaure, Abdampfen und Umwandlung ins Doppelrhodanid

II. Quantitatives 1 Bestimmung als Dimethylglyoximverbindung nach Donau[328], Trennung von Kobalt Die z B schwach salpetersaure Losung wird entsprechend verdunnt, mit einer alkoholischen, $1^1/_2{}^0/_0$igen Dimethylglyoximlosung versetzt und mit vierfach verdunntem Ammoniak neutralisiert Der Niederschlag wird sofort filtriert und nach dem Trocknen bei 120° gewogen J Pollak[408] empfiehlt, 5 cm³ Losung anzuwenden, die nicht mehr als 3,5—4 mg Nickelion enthalten sollen Ist Kobalt in großerer Menge zugegen, so muß man einen entsprechenden Überschuß an Dimethylglyoxim anwenden[406] 2 Striebinger trennt Nickel und Kupfer auf ahnlichem Weg[407] 3 Maßanalytisch nach C Brenner s Co Andere Trennungsmethoden sind sicher anwendbar, aber bisher, wie es scheint, nicht durchgepruft (#)

Eisen

I. Qualitatives. Der Nachweis des Eisens geschieht am einfachsten und verlaßlichsten durch die Uberfuhrung in Berlinerblau Handelt es sich um besonders kleine Mengen, so wird man die in der Probe verteilten blauen Flocken unter dem Mikroskop aufsuchen oder die Methode der Fadenfarbung benutzen Zu beachten ist, daß sich Spuren von Schwefeleisen besonders leicht oxydieren, will man dies vermeiden, so fuhrt man es z B in Berlinerblau uber[409] Bekannt ist ferner, daß saure Losungen von gelbem Blutlaugensalz bei langerem Stehen Berlinerblau abscheiden, daraus ergeben sich die notwendigen Vorsichtsmaßregeln von selbst

---

[406] Rudisule, V, 372

[407] Vgl S 155, uber Nickelbest im Stahl s Strebinger, Osterr Ch-Z 22 (1919) 67

[408] Mch II (1924) 17

[409] J Lemberg, Z wiss Mikroskopie 10 (1893) 274 C 1893, II, 336, 887

II. Quantitatives. 1 Wägung als Eisenoxyd[328, 338, 410] Fällung, Filtration und Glühen geschehen nach bekannten Methoden, die Resultate fallen sehr genau aus 2 Titration mittels Titantrichlorid nach Brukl[411] Die Maßflüssigkeit befindet sich in einer mit Kohlensäure gefüllten Burette, die in der Originalarbeit beschrieben wird Resultate auf 0,05—4 μg genau 3 Colorimetrisch[412]

Aluminium.

I. Qualitatives. 1 Behrens[412], Streng und Haushofer[413] wenden Caesiumalaun als Erkennungsform an Die Reaktion wird so ausgeführt, daß man ein Körnchen Caesiumchlorid in die Lösung bringt, welche im allgemeinen keinen großen Überschuß von freien Säuren, wohl aber etwas freie Schwefelsäure enthalten soll Erstere sind mit Ammonacetat abzustumpfen

Da man die schönsten Krystalle bei einem Gehalt von 0,2—1 % Aluminium erhält, so wird man, wenn tunlich, Tropfen von verschiedener Konzentration benutzen Mehrfach ist die Reaktion als launenhaft bezeichnet und die Qualität des Caesiumchlorids als dafür verantwortlich angegeben worden — Man erzielt einen hohen Grad von Sicherheit, wenn man dem käuflich reinsten Reagens 0,2 % Caesiumalaun zusetzt und die Mischung aufs innigste verreibt Dadurch wird die Bildung übersättigter Lösungen, zu welchen dieser Alaun neigt, vermieden, eine Täuschung durch die zugesetzte Impfsubstanz ist nicht zu befürchten, wenn man vom Reagens eine entsprechend kleine Menge, d h 10—50 μg anwendet[414]

1a Von Schoorl wurde Kaliumalaun als Erkennungsform für das Aluminium empfohlen[415] Man dampft die Probe zur Trockene ein, fügt feinst gepulvertes Kaliumhydrosulfat zu und feuchtet mit wenig Wasser an Bei sehr kleinen Mengen genügt Anhauchen Die Krystalle erscheinen in der Nähe des Hydrosulfats, von welchem ein kleiner Überschuß erforderlich ist Die Beobachtung hat vor dem völligen Eintrocknen zu geschehen, nachheriges Befeuchten läßt die Alaunkrystalle zwar wieder erscheinen doch haben sie dann stets von ihrer ursprünglichen Schönheit verloren

---

[410] Strebinger Österr Ch-Z **21** (1918) 71, Hausler Fr **64** (1924) 361, s a Emich u Donau, M **30** (1909) 755

[411] Mch I (1923) 54

[412] Rudisule, IV 256 Namentlich sei auf das Verfahren von Willstätter, B **53** (1920) 1152 aufmerksam gemacht S a Hoppe-Seyler-Thierfelder, 663, 830 Ferner Fr **67** (1926) 462

[412] Behrens-Kley, M A 80

[413] M R 12

[414] Nach Schoorl ist die Mischung, welche nur ein Millionstel Caesiumalaun enthält, die am meisten geeignete Schoorl verfährt wie bei homöopathischen Verreibungen, d h er verdünnt zuerst auf das 10fache, dann wieder usw Siehe Fr **50** (1911) S 266

[415] Schoorls B S 96, vgl Behrens Anleitung 99, 100

Die beiden Alaune krystallisieren bekanntlich in farblosen tesseralen Oktaedern, an welchen nicht selten kleine Würfel- oder wohl auch Rhombendodekaederflächen auftreten. Einzelne Individuen zeigen infolge ungleicher Flächenentwicklung sehr oft sechsseitigen Umriss. Zwischen gekreuzten Nicols erscheinen Tafeln von Alaun mitunter hell und zerfallen infolge weiterer Helligkeitsunterschiede in sechs Sektoren[416].

2. Ein Überschuß von Fluorammonium fällt aus Aluminiumlösungen farblose Oktaeder von Ammoniumfluoroaluminat $(NH_4)_3AlF_6$[417], welche sich in Salpetersäure lösen und aus dieser Lösung durch Ammonacetat wieder abgeschieden werden können. Die Reaktion wird auf einem farblosen Zelluloidplättchen oder auf einem gefirnißten Objektträger (§ 10) ausgeführt. Natrium und Eisen dürfen nicht zugegen sein, letzteres gibt eine ganz analoge Reaktion (nur färben sich die Oktaeder der Eisenverbindung mit Ammoniak braun).

3. Hat man das Aluminium als Hydroxyd abgeschieden, so kann das bekannte Verhalten zu Lauge und Salmiaklösung zur Kennzeichnung benutzt werden. Man betrachtet den Probetropfen mit 10—30facher Vergrößerung bei dunklem Hintergrund und gutem seitlichem Licht auf dem Objektträger oder nach dem Zentrifugieren in der Capillare.

4. Zum Nachweis des Aluminiums in Dünnschliffen von Silicatgesteinen gibt H. Behrens[418] folgende schöne Methode an: Der gereinigte Schliff[419] wird in einer Bleibüchse eine halbe Stunde den Dämpfen von Fluorwasserstoff ausgesetzt und hernach im Platintiegel mit Schwefelsäure geräuchert, zu diesem Zweck werden wenige Tropfen Säure in den Tiegel gebracht, darüber eine Lage von Asbest, auf welchem der Schliff liegt. Zum Bedecken dient ein Stück Asbestpappe. Man erhitzt bis keine Dämpfe mehr auftreten, bringt den Schliff dann in verdünntes Ammoniak, legt zum Trocknen auf Papier, bringt in eine Lösung von Kongorot und wäscht mit kaltem Wasser. Die aluminiumhaltigen Silicate erscheinen nach der Behandlung intensiv rot gefärbt. (Hübsches Versuchspräparat z. B. Schriftgranit von Hitteroe[420], Dauerpräparat für Vorlesungszwecke.)

5. Fluorescenzreaktion nach Goppelsroeder. Das Reagens wird bereitet, indem man entweder Morin in 20%igem Alkohol auflöst oder Gelbholzspäne damit auskocht. Etwa im Verhältnis von einem Teil Gelbholz (Morin) auf 10 (zehntausend) Teile Lösungsmittel. Wird 1 cm³ einer Aluminiumlösung 1 : 1000 mit einigen Tropfen des Reagens versetzt, so entsteht eine kräftig grün fluorescierende Lösung. Die Beobachtung geschieht nach § 18.

Durch andere Kationen wird die Fluorescenzreaktion im allgemeinen nicht gestört, namentlich, wie schon Goppelsroeder gefunden hat, nicht durch seltene Erden, dagegen stören Wasserstoffionen in größerer

---

[416] Haushofer 13, Lehmann, Mol.-Phys. I, 437 ff.

[417] Behrens-Kley, M. A. 82.

[418] Behrens-Kley, M. A. 311.

[419] Um ihn vom Objektträger (des käuflichen Dauerpräparats) zu entfernen, erwärmt man bis zum Flüssigwerden des Canadabalsams und schiebt den Schliff mit einem Messer herab. Er wird dann in Terpentinol ausgekocht und einige Male mit Benzol gewaschen.

[420] Bezugsquelle: Mineralienkontor Dr. Krantz, Bonn a. Rh.

Menge, d. h. freie Mineralsäure, die vor dem Zusatz der Morinlösung mit Natriumacetat abzustumpfen ist. Freie Salpetersäure namentlich verhindert die Reaktion, dagegen wirken kleine Mengen Essigsäure günstig[421].

Die Alaun- und die Fluorescenzreaktion können vereinigt werden, indem man den auskrystallisierten (Caesium-)Alaun mittels Filtrierpapier von der Mutterlauge befreit, dann in Wasser löst, Gelbholzauszug zusetzt usw.

6. Vielfach wird von der Fähigkeit des Tonerdehydrats, Lacke zu bilden, Anwendung gemacht; außer dem schon erwähnten Kongorot wurden noch empfohlen Pernambukholzauszug, Patentblau, Blauholzabkochung u. a.[422]

Hierher gehört die Reaktion von F. A. Atack[423], die wir in der von H. Kraut und E. Wenzel beschriebenen Abänderung erwähnen. Eine 0,1%ige Lösung von Alizarinrot S wird zur fünffachen Menge der zu prüfenden, sauren oder neutralen Lösung gegeben, dann Ammoniak bis zur Rotfärbung hinzugefügt, aufgekocht, abgekühlt und mit Essigsäure angesäuert, endlich 2—3 Tage stehen gelassen. Bleibende Rotfärbung zeigt Aluminium an. Erdalkalien, Magnesium, Zink stören nicht, Kobalt ist in größerer Menge zu vermeiden, Eisen mittels Citronensäure in Lösung zu erhalten. Da es sich nicht um eine Mikroreaktion im engeren Sinne handelt, mögen obige Angaben genügen. Über Einzelheiten betr. Ausführung der etwas heiklen Reaktion vgl. Böttger, S. 264, Stock, Praetorius, Prieß, B. **58** (1925) 1578. Die Übertragung in den Mikromaßstab steht noch aus. #

II. Quantitatives. 1. Wägung als Oxyd nach J. Donau[328]. Fällung mit einem kleinen Überschuß von Ammoniak, Erwärmen bis dieser vertrieben ist, Filtrieren mittels des Filterschälchens, Waschen, Glühen, Wägen bei aufgelegtem Deckel. — Die Reinigung des Filterschälchens geschieht durch Schmelzen mit Bisulfat und gründlichem Waschen mit heißem Wasser. Die große Hygroskopizität der Tonerde kann durch Zufügen von Eisenoxyd sehr erheblich vermindert werden. Man setzt zu diesem Zweck eine gemessene Menge Eisenchloridlösung, deren Gehalt natürlich bekannt sein muß, vor der Fällung hinzu[424]. 2. Colorimetrisch nach Atack[423].

Chrom

I. Qualitatives. Das einfachste und oft ausreichende Mittel zur Identifizierung des Chroms bilden die bekannten Farben der Chromverbindungen (Boraxperle, Soda-Salpeterschmelze). Für die Trennung von den Gruppennachbarn und für feineren Nachweis

---

[421] E. Schantl, Mh. **II** (1924) 174. — Die Arbeit wurde, was E. Schantl nicht zu erwähnen der Mühe wert fand, auf meine Veranlassung und in meinem Institut ausgeführt. Auch hat er es unterlassen, sich vor der Veröffentlichung mit mir ins Einvernehmen zu setzen, wie dies sonst wohl üblich ist.

[422] Pernambukholzauszug von R. Canaval (Privatmitteilung), Patentblau von S. Keisermann, Kolloidchem. Beihefte I, 432 (1910), Blauholz von J. Lemberg, C. 1901, I, 278.

[423] Fr. **58** (1919) 364, C. 1924 I, 2157. Über den Nachweis von Aluminiumspuren s. a. G. H. Petit, Journ. Pharm. et Chim. [7], **9** (1914) 66. Zit. nach Großmanns Fortschritte XI, 120 (1915/16).

[424] Unveröffentlichte Versuche von A. Benedetti-Pichler. — Über Schwierigkeiten bei der Best. kleiner Al-Mengen s. R. Berg, C. 1917, I, 693.

kommt nur die Chromsaure in Betracht, fur welche die folgenden Erkennungsformen erwahnt werden sollen

1 Silberbichromat $Ag_2Cr_2O_7$ wird aus salpetersaurer Losung in der beim Silber beschriebenen Weise erhalten Sind Chloride zugegen, so kocht man auf, filtriert und laßt uber Kalk eindunsten Bei Cr-Spuren ist Essigsaure an Stelle von Salpetersaure anzuwenden (Bottger, l c)

2 Benzidinblau Die Losung wird schwachsauer gemacht (oder bei Gegenwart von viel Saure mit Natriumacetat) und mit einem Kornchen salzsaurem Benzidin versetzt Es entstehen lange feine Nadeln, meist buschlig und sternformig gruppiert von violetter, dunkelblauer oder auch grunblauer Farbe, die den Nachweis von 0,01 μg Chrom gestatten[425] Da sich einige andere Oxydationsmittel ganz wie Chromsaure verhalten, ist die Silberreaktion verlasslicher (vgl Benzidin)

3 Von Feigl wird folgende Tupfelreaktion beschrieben[426]

Ein Tropfen Versuchslosung wird auf Filtrierpapier gebracht, mit Kalilauge getupfelt und hierauf uber einer mit Brom gefullten Flasche gerauchert, das gebildete Chromat kann mittels Bleiacetat nachgewiesen werden — Naturlich kann man auch auf dem Objekttrager arbeiten

II. Quantitatives. Nur die Bestimmung als Chromoxyd ist erprobt, man kann es erhalten durch Fallung von Chromilosungen mit Ammoniak, wobei etwa wie bei Aluminium verfahren wird[328], ferner durch Gluhen von Chromaten von nicht hitzebestandigen Basen[427] (Hg, organ Basen)

Qualitative Prufung eines Gemisches der Hydroxyde von Eisen, Aluminium, Chrom.

1 Da die Berlinerblaureaktion durch die Anwesenheit von Aluminium und Chrom nicht beeintrachtigt wird, kann ein kleiner Probetropfen der salzsauren Losung ohne weiteres auf Eisen gepruft werden

2 Die weitere Prufung geschieht nach Schoorl[428], indem man den gemischten Niederschlag der Hydroxyde im Platintiegelchen trocknet und eine Minute lang auf dunkle Rotglut erhitzt Dabei werden Chrom- und Eisenoxyd in verdunnter Salpetersaure schwerloslich, wahrend Aluminiumhydroxyd seine Loslichkeit annahernd beibehalt Wird daher danach mit 3%iger Salpetersaure in gelinder Warme ausgezogen, so geht wesentlich das letztere in Losung, jedenfalls ist das Verhaltnis so sehr zugunsten des Aluminiums verschoben, daß nunmehr die Reaktion

425 Schoorls B, S 99, auch Behrens-Kley, M A 88
426 Mch I (1923) 18
427 Methoden S 268 Uber Bariumchromat als Wageform vgl Barium Uber Fallung als Mercurochromat und Wagung als Oxyd s Strebinger, Österr Ch-Z 21 (1918) 75
428 Schoorls B 100

mit Kaliumhydrosulfat versucht werden kann. Bei der Prufung mit Caesiumchlorid hute man sich vor einer Tauschung durch etwa auskrystallisierenden Caesium-Eisenalaun[429].

3. Der wesentlich aus Eisen- und Chromoxyd bestehende Ruckstand wird mit Soda und Kaliumchlorat geschmolzen. Man bringt von jedem der beiden Salze ein Kornchen dazu, benetzt mit einem Tropfen Wasser, dampft ab und erhitzt eine Minute lang zum Schmelzen. Schließlich wird mit Wasser ausgezogen, mit Essigsaure sauer gemacht und auf Chromsaure gepruft.

Die Trennung gelingt bei den Verhaltnissen Al : (Cr + Fe) = 1 : (250+250) od. Al : Fe = 1 : 500 od. bei Cr : (Fe+Al) = 1 : (500+500).

Zink

I. Qualitatives. 1. Behrens[430] gibt das Devillesche[431] Natriumzinkcarbonat $3 Na_2CO_3 \cdot 8 ZnCO_3 \cdot 8 H_2O$ als besonders charakteristisch an. Die (leider etwas launenhafte[432]) Reaktion kann auch angewendet werden, wenn andere Metalle, wie z. B. Cadmium oder Calcium zugegen sind. Schoorl empfiehlt, die Losung mit uberschussiger Lauge zu versetzen und hierauf das feingepulverte Bicarbonat hinzuzufugen, man ruhrt gut um, ohne am Objektträger zu kratzen und laßt eine Weile stehen. Farblose Tetraeder, die leicht am Glase haften. Mangan darf nicht zugegen sein.

2. Charakteristisch, aber nicht sehr empfindlich ist der Nachweis als Zink-Thallium-o-Phthalat[433]. Man lost phthalsaures Ammonium in Wasser, sauert mit Essigsaure an und bringt an die eine Stelle des Tropfens die zu prufende Substanz, an die andere ein Kornchen Thalloniträt. Es entstehen Plattchen von rhombischem und sechseckigem Umriß, welche stark polarisieren und gerade ausloschen.

3. Empfindlich und bei vorsichtiger Ausfuhrung charakteristisch ist die Fallung als Ferricyanid $Zn_3Fe_2(CN)_{12}$. Man bringt in die stark verdunnte (z. B. 0,1%ige) salz- oder salpetersaure Losung ein Kornchen rotes Blutlaugensalz und erhalt kleine, gelbe Wurfel. Konzentriertere Zinklosungen liefern einen unscheinbaren Staub[434]. Cadmium verhalt sich wie Zink.

4. Die Reaktion von Bradley fuhrt Bottger[435] folgendermaßen aus: Ein Tropfen der neutralen Losung wird mit einem

[429] Schoorls B. 96.
[430] Behrens-Kley, M. A. 70.
[431] Literatur etwa Gmelins Handb. 8. Aufl. 32, 290.
[432] Schoorls B. 104.
[433] Behrens-Kley, M. A. 72. Die Verbindung scheint noch nicht analysiert worden zu sein.
[434] Behrens-Kley, M. A. 71. Vgl. Praktikum S. 105. Mit Kaliumkobalticyanid als mikrochem. Reagens sind hier Versuche im Gang.
[435] Bottger, 293.

kleinen Tropfen Nitroprussidnatriumlösung versetzt und auf dem Wasserbad — nicht bis zur Trockne — eingedampft. Durchsichtige Würfel. Chromat- und Aluminiumion stören nicht, Manganoion nur, wenn das Abdampfen zu weit getrieben wird. Kupfer stört und ist mittels Schwefelwasserstoff zu entfernen.

5. Bei der Überführung in Rinmanns Grün spielt die Dosierung eine wichtige Rolle, da, wie Zechner[436] gefunden hat, sowohl ein Überschuß von Zink, wie ein Überschuß von Kobalt den Erfolg verderben können.

6. Aus Legierungen, z. B. Messing, ist Zink in der Regel durch Erhitzen in einer schwerschmelzbaren Capillare leicht auszutreiben. Das Sublimat besteht, wenn wenig Legierung vorliegt, wesentlich aus Oxyd. Übrigens kann auch im Vakuum sublimiert werden. Der Rückstand, der z. B. Zinn enthalten kann, wird mit Salpetersäure behandelt (siehe Zinn) und die Lösung in zwei Teile geteilt, den einen benutzt man unmittelbar zur Tripelnitritreaktion, den anderen evtl. nach Zusatz von Bleiacetat.

II. Quantitatives. 1. Wägung als Oxyd nach J. Donau[328]. Die (schwefelsaure) Lösung wird mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit Essigsäure neutralisiert oder schwach angesäuert, nach vorherigem Zusatz von einem Tropfen einer verdünnten Sublimatlösung mittels Schwefelwasserstoff gefällt, nach längerem Stehenlassen filtriert und der Niederschlag mittels schwefelwasserstoffhaltigen Wassers gewaschen. Hierauf wird getrocknet und bei Luftzutritt geglüht. Um die Umwandlung des Sulfids ins Oxyd zu beschleunigen, bringt man den Niederschlag eine Weile in eine salpetersäurehaltige Atmosphäre. Die Versuche wurden mittels des Filterschälchens ausgeführt.

2. Elektrolytisch nach K. Neumann-Spallart[437]. Man benutzt den elektrolytischen Apparat von Fr. Pregl. Die Zinklösung wird im Elektrolysengefäß mit verdünnter Natronlauge versetzt, bis das zuerst ausfallende Hydroxyd zu Zinkat gelöst ist. Überschüssige Lauge ist zu vermeiden. Die Kathode ist vor der Bestimmung zu versilbern. Elektrodenspannung 4—5 Volt, Stromstärke „4—5 Amp.[438]“ Vor Einschaltung des Stroms wird die Lösung bis fast zum Sieden erhitzt, hierauf 10 Minuten lang elektrolysiert. Nach Abscheidung des Metalls taucht man die Kathode zuerst in Wasser, dann in Alkohol, schließlich in Äther. Endlich wird vorsichtig (hoch über der Bunsenflamme) getrocknet.

R. E. Lutz bestimmt kleine Zinkmengen mittels der grünen Fluorescenz, welche Zinksalze bei Gegenwart von Urobilin zeigen[439]. Weitere Methoden harren der Durcharbeitung.

---

[436] Praktikum S. 105.

[437] Mch. II (1924) 157. S. a. Keilholz, C. 1922, II, 113, G. Bertrand und Mokragnatz C. 1924, I, 2459.

[438] Bei 20 cm² Elektrodenfläche, wahrscheinlich Druckfehler im Original.

[439] C. 1925, II, 1545.

Mangan

I. Qualitatives Das Manganoion ist zwar durch eine Reihe von schonen mikrochemischen Reaktionen ausgezeichnet, man wird aber kaum notig haben, eine andere anzuwenden als die Uberfuhrung in das Manganat mittels der oxydierenden Schmelze[440] Dieser Nachweis wird so ausgefuhrt, daß man die Probe auf dem (flach geschlagenen) Platindraht oder schmalen Objekttrager mit Natriumsuperoxyd zusammenschmilzt[441], die Reaktion ist noch neben der 200fachen Menge Zink moglich, wenn 0,5 μg Mangan vorliegen Bei großeren Mengen steigt das Grenzverhaltnis auf 1 1000 Fur die Aufsuchung von Zinkspuren neben viel Mangan ist die Fallung mittels Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Losung nach bekannter Vorschrift anzuwenden[442] Chamot oxydiert in salpetersaurer Losung mittels Natriumbismutat statt des sonst gebrauchlichen PbO_2[442a]

Als Krystallfallung wird Manganoxalat $MnC_2O_4 \; 3 H_2O$ empfohlen[443], bei der Prufung auf Spuren bringt Schoorl die Probe zur Trockene setzt ein Kornchen Kaliumbioxalat zu und verflussigt durch Anhauchen Man erhalt farblose Radspeichen (S 24), die einzelnen Individuen zeigen gerade Ausloschung, Charakter d Doppelbr positiv[444]

Fur den Nachweis von Mangansuperoxyd unter dem Mikroskop wird man angesauerte Jodkaliumstarkelosung oder Wasserstoffsuperoxyd usw verwenden

II Quantitatives Gewichtsanalytisch als Manganoxyduloxyd[328] Fallung mit Schwefelammonium (evtl unter Zusatz von etwas Sublimat siehe Zink), Waschen mit schwefelammonhaltigem Wasser Gluhen bei Luftzutritt Weitere Durcharbeitung erwunscht #

An dieser Stelle sei bemerkt, daß Tananaeff[444a] kurzlich ein Trennungsverfahren fur die Elemente Ag, Hg, Pb, Bi Cu Al Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Zn, Cd angegeben hat Wir begnugen uns mit dem Hinweis, dasselbe gilt von der K Zeptschen Methode[444b]

§ 46. Die Ionen der Erdalkalimetalle Barium, Strontium, Calcium.

Barium

I Qualitatives. 1 Recht charakteristisch ist das Bariumfluorosilicat $BaSiF_6$[445] Man erhalt es am besten aus einer essigsauren Losung, die man mit einem Kornchen Ammonium-

[440] Vgl auch Dennstedt B **44** (1911) S 15
[441] Unveroffentlichte Beobachtungen von Fr Vetter
[442] Schoorls B S 110
[442a] Chem Microscopy 408 S a M **28** (1907) 829
[443] Haushofer S 96
[444] Auch cyanursaures Ammon und Natriumsalicylat sind u a als Reagenzien vorgeschlagen worden J B Menke C 1918 II 667 bzw van Zijp C 1921, IV, 226
[444a] Fr **67** (1925) 162
[444b] C 1923, IV, 4
[445] Haushofer, S 18, Behrens-Kley M A 59

fluorosilicat versetzt Erscheint der Niederschlag zu schnell und infolgedessen pulverig, so wird ein Tropfen Wasser zugesetzt, aufgekocht und ruhig stehen gelassen Noch besser ist vorsichtiges Eindunsten auf einem lauwarmen Wasserbad bis die erste Krystallisation einsetzt Die Krystalle sind spitze Rhomboeder, sie erinnern an Wetzsteine und Gipsformen und sind oft zu Buscheln, Sternen und Stachelkugeln gruppiert Das Individuum besitzt gerade Ausloschung und zeigt schwache Additionsfarben in der Langsrichtung Leider wird diese schone Reaktion durch die Gegenwart z B der 5fachen Menge von Calcium oder Strontium sehr beeintrachtigt[446]

2 Bariumsulfat kann in guten Krystallen erhalten werden, wenn man es aus konzentrierter Schwefelsaure umkrystallisiert[447] W Bottger[448] empfiehlt Abdampfen nach Zusatz von $^{2}/_{1}$n-Schwefelsaure, bis das zuerst ausfallende Sulfat als Hydrosulfat in Losung gegangen ist Wenn es an Saure fehlen sollte, schleppt man vom Ungelosten ab oder gibt nach dem Erkalten noch ein Tropfchen verdunnte Schwefelsaure hinzu und erhitzt von neuem Man erhalt nach dem Abkuhlen Sagebockformen, rechteckige Tafelchen, Dolch-, Kreuzformen und Wetzsteine Strontium darf nicht zugegen sein, da die Verschiedenheiten in den Dimensionen der Krystalle als unterscheidendes Merkmal nicht ausreichen

II Quantitatives Bestimmung als Sulfat[328, 449] Man fallt in der Hitze mit zehnfach verdunnter, heißer Schwefelsaure, erwarmt langere Zeit auf 60—70° und laßt sechs Stunden stehen Waschen mit heißem Wasser, Trocknen, Gluhen (Rotglut), Wagen Soll der Niederschlag aus dem betr Gefaß entfernt werden, so ist evtl heiße, konz Schwefelsaure als Losungsmittel anzuwenden — Als Chromat[450] Fallung der ursprunglich neutralen, dann mit etwas Essigsaure versetzten Losung bei Siedehitze mittels Ammonchromat $(NH_4)_2CrO_4$, Waschen mit heißem Wasser, schwaches Gluhen

Strontium

I Qualitatives Strontium gehort wohl zu den Metallen, fur deren einwandfreien mikrochemischen Nachweis hervorragend charakteristische Merkmale fehlen Man wird namentlich bei Anwesenheit von Barium gut tun, den Befund mittels des Spektroskops zu kontrollieren[451]

1 Reine Strontiumlosungen geben eine schone Krystallfallung mit Kaliumchromat (K_2CrO_4) Schoorl bringt die Probe zur Trockene, verflussigt durch Anhauchen und versetzt mit einer 10%igen Losung des Kaliumsalzes Die Krystalle, Strontiumchromat $SrCrO_4$ sind entweder

---

446 Schoorls, B, S 114

447 Haushofer, S 16, O Lehmann, Mol-Physik I, 400

448 Bottger, 295 Vgl noch G Deniges, Bl d trav d l soc d pharm d Bordeaux, 1920, Praktikum 112

449 Emich und Donau, M **30** (1909) 752

450 E Gartner, M **41** (1920) 477, vgl Treadwell, Anal Chem II (1911) 65

451 Empfindlichkeit Flammenspektrum 3×10^{-5} mg, Funkenspektrum 10^{-8} mg Sr Vgl z B Gange, Lehrb d angew Optik (Braunschweig 1886) S 233

Nadeln, die teils einzeln, teils zu Garben (Hanteln) gruppiert erscheinen, oder aber auch kurze, dicke Prismen von hexagonalem Habitus, ofter zu X-Formen oder Sternen verwachsen Essigsaure lost sie leicht auf Durch die Gegenwart von Calcium wird die Schonheit der Reaktion beeintrachtigt, dagegen stort die Anwesenheit von Barium wegen der pulverigen Beschaffenheit seines Chromats nur bei starkem Vorwalten dieses Ions [452] Bei Gegenwart von viel Kaliumchromat lagern sich die Nadeln in sechsseitige Saulchen, Leisten und Scheibchen um [453]

2 Strontiumsulfat kann wie Bariumsulfat krystallisiert erhalten werden, die Krystalle sind nach Behrens etwa viermal so groß, neben den Kreuzformen erscheinen rhomboidal umgrenzte Plattchen als vorwiegende Gestalten Uber den Nachweis von Colestin neben Schwerspat s Lembergs Untersuchung [454]

II Quantitatives. Fallung als Karbonat [328]

Calcium

I. Qualitatives. 1 Nachweis als Sulfat, $CaSO_4 \; 2 H_2O$ Haushofer raucht die Probe mit konzentrierter Schwefelsaure ab, digeriert mit Wasser und laßt einen Tropfen der evtl abgezogenen Losung eindunsten In der Regel wird es genugen, der zu prufenden Losung ein Tropfchen verdunnter Schwefelsaure oder etwas Natriumsulfat (0,1%ige Losung) zuzusetzen und die Probe eine Weile sich selbst zu uberlassen

Aus konzentrierten Losungen erhalt man Nadelbuschel aus verdunnten gut ausgebildete Krystalle, bei welchen zur Kontrolle Winkelmessungen vorgenommen werden konnen Man wird den spitzen Winkel der rhomboidal umgrenzten Krystalle entweder gleich 53° (haufiger Fall) oder gleich 66° oder endlich gleich 28° finden Zwillinge sind an dem einspringenden Winkel kenntlich, der in der Regel 104° betragt, seltener wird man 76° oder 130° messen Zum Umkrystallisieren des Gipses dient verdunnte Essigsaure Lost man Gips in konzentrierter heißer Schwefelsaure so erscheint nach dem Erkalten das wasserfreie Salz (Anhydrit) in kurzen rhombischen Prismen oder auch in Buscheln und Garben Uber den Nachweis von naturlichem Anhydrit neben Colestin vgl J Lemberg l c

Zur weiteren Kontrolle kann man die Mutterlauge absaugen und einen Tropfen Seignettesalz- (oder Natriumtartrat-) Losung hinzufugen Der Gips lost sich auf und nach kurzer Zeit krystallisiert das weinsaure Salz in kurzen dicken Prismen aus (die man durch Beruhrung mit verdunnter Schwefelsaure naturlich wieder ganz oder teilweise in das Sulfat zuruckverwandeln kann) [455] Barium und Strontium geben zwar ahnlich krystallisierende Tartrate, die Umwandlung der Sulfate in dieselben gelingt aber auf dem angegebenen Weg nicht

Die Gipsreaktion wird beeintrachtigt durch einen Uberschuß von starken Sauren, ferner durch die Gegenwart von Aluminium, Chrom, Eisen, Borsaure und durch eine große Menge von Alkalisalzen — Bemerkenswert ist noch die Loslichkeit des Gipses in citronensaurem Ammonium [456] (aus 30 g Citronensaure und 32,5 g

---

452 Vgl auch Autenrieth, B 37 (1904) S 3882

453 Heinze, Bottger 297

454 C 1901, I, 278

455 Behrens-Klev, M A 49

456 Anwendung auf mikrochem Mineralanalyse J Lemberg l c

Ammoniumsesquicarbonat in 40 g Wasser, die Mischung wird bis zum Aufhoren der Kohlensaureentwicklung erwarmt und danach auf 150 cm³ verdunnt)

2 S Keisermann[457] benutzt zum Nachweis des Kalks in Portlandzementen eine alkoholische Losung von Anthrapurpurin, welche Kalk und „kalkhaltige Stoffe“ kraftig anfarbt (Unter diesen sind solche zu verstehen, die, wie Calciumaluminat oder -silicat leicht Hydroxyd abspalten) Kieselsaure bleibt ungefarbt

3 Aus der großen Zahl weiterer Calciumreaktionen (vgl Tabelle S 128) seien hervorgehoben Die Fallung in 50%iger alkoholischer Losung mittels Ammonferrocyanid nach Feigl und Pavelka und der Nachweis als Gay-Lussit $Na_2Ca(CO_3)_2\ 5H_2O$

II. Quantitatives. 1 Wagung als Oxyd[328] nach vorhergehender Fallung als Oxalat 2 Wagung als Sulfat, erhalten durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsaure nach Pregl in der Mikromuffel[458] 3 Wagung als Oxalat $CaC_2O_4\ H_2O$ Fallung in bekannter Weise[459], Filtration mittels des Filterstabchens[460], Trocknen bei 110° 4 Nephelometrisch nach Feigl und Pavelka[461]

5 Bestimmung von Calcium neben Magnesium (A Benedetti-Pichler[387]) Das Calcium wird mittels Ammonoxalat nach Th W Richards, Ch F Mc Caffrey und H Bisbee gefallt und als Oxalat wie oben gewogen, im Filtrat fallt man das Magnesiumammoniumphosphat nach R Schmitz Einzelheiten im Original 6 Uber die Bestimmung von Calcium und Magnesium in Blut und Aschen siehe die ziemlich umfangreiche Literatur[462]

---

457 Kolloidchemische Beihefte I, S 423 S a M M Sampson, C 1926, I, 990 Hier seien noch einige weitere Arbeiten erwahnt, die die Mikrochemie von Zement, Glas und Porzellan betreffen Rankin, C 1916, II, 960, Bates, Journ Franklin Inst **193** (1922) 289, Sack, Tonindustr -Ztg **41** (1917) 227, 238, Endell, Zement, 1918, Nr 49—51, 1919, 29—31, C 1920, IV, 39, 1921, IV, 114, v Glasenapp, C 1923, II, 179, Kuhl, Zement **9** (1920) 489, Klein, C 1917, I, 978, Zschimmer, C 1918, I, 579, H Ambronn, Tonindustr -Ztg **33** (1909) Nr 28, Koll -Ztschr VI (1910) Heft 4

458 O M 160

459 Treadwell, Quant Anal II (1911) 61, Fresenius, Quant Anal I (1903) 157,

460 H Hausler, Fr **64** (1924) 361

461 Mch II (1924) 85

462 Hoppe-Seyler-Thierfelder S 658, 826, 828, 829 Aus den letzten Jahren erwahnen wir Mestrezat, C 1924, II, 378, Lieb und Loewi, Pflugers Arch **173** (1918) 152, De Waard, C 1919, IV, 1032, Dienes 1919, IV, 524, Kramer und Mitarbeiter, 1920, IV, 599, 1921, IV, 401, 1923, IV, 766, Halverson und Bergeim, 1921, IV, 629, Clark, 1922, II, 1156, Jansen, 1918, I, 869, s hierzu 1922, II, 113, Dienes, Marriot und Howland (s Mg), Laidlaw und Payne, 1922, IV, 1159, Lyman, 1917, II, 772, Holker, 1922, II, 355, Rona und Kleinmann, 1923, IV, 83 (Nephelom Verf) S a noch C 1926, I, 451, 742, 990, 1239, 1475

Qualitative Prüfung eines Gemisches der Carbonate von Barium, Strontium und Calcium[463].

Da es sich bei unseren Betrachtungen stets auch um die Auffindung von Spuren handelt, hat man zu berücksichtigen, daß die Fällung der in Rede stehenden Carbonate durch die Gegenwart von viel Ammonsalzen beeinträchtigt wird. Es kann deshalb angebracht sein, diese zunächst durch Eindampfen und Glühen zu vertreiben und sich nötigenfalls unter Zuhilfenahme von einer Spur Säure eine klare Lösung zu bereiten.

1. Von dieser wird zunächst ein Tröpfchen mittels Ammonoxalat und Ammonsulfat geprüft. Entsteht nach längerer Zeit, während der man die Probe mit einem Uhrgläschen bedeckt hält, eine Trübung, so sind Barium, Strontium oder Calcium vorhanden. Das weitere Verfahren richtet sich nach dem Befund von 2.

2. Ein anderer Tropfen wird schwach ammoniakalisch gemacht und mit einem Körnchen Natriumphosphat auf Magnesium geprüft. Entstehen die später zu beschreibenden Krystalle von Ammonmagnesiumphosphat, so ist Zusatz von Ammonsalzen erforderlich. Es wird also in diesem Fall Chlorammon und Ammoniumcarbonat hinzugefügt (im Gegenfall bloß das letztere) und der wie üblich behandelte Niederschlag gesammelt, gewaschen und in Essigsäure gelöst.

3. In der sauren Acetatlösung kann Barium gesucht werden, indem man sie mit Kaliumbichromat versetzt und eine Minute lang kocht; entsteht ein Niederschlag, so ist die Gegenwart von diesem Ion erwiesen. Man zentrifugiert und prüft die Fällung etwa durch Auflösen in Salzsäure und Alkohol, Abdampfen und Zusatz von Kieselfluorammonium. — Entsteht mit Bichromat kein Niederschlag, so wird Natriumacetat zugefügt und nochmals aufgekocht; bildet sich auch jetzt keine Trübung, so kann die Abwesenheit von Barium als erwiesen gelten. Entsteht eine Trübung, so ist sie in der eben angegebenen Weise zu prüfen.

4. Ist Barium gefunden worden, so kann das Filtrat vom Bariumchromat mit Ammoniumcarbonat gefällt werden. Man zentrifugiert, wäscht die Carbonate, löst in Salpetersäure, dampft ab, zuletzt einmal unter Zusatz von Alkohol, um die letzten Spuren von Wasser zu entfernen, extrahiert mit absolutem Alkohol und hat Calcium in der Lösung und Strontium im Rückstand, die beide nach bekannten Methoden identifiziert werden.

Der Nachweis ist noch möglich bei dem Grenzverhältnis Sr : Ca = 1 : 10 000, wenn 0,1 mg Strontium vorhanden ist.

5. Um Spuren von Calcium aufzusuchen, wird das Gemisch der Acetate mit einem Überschuß von Schwefelsäure abgedampft, schwach geglüht, mit Wasser ausgezogen und unter Zusatz von

[463] Schoorl s. B. S. 112 ff.

einer Spur Essigsaure eingedunstet Im Ruckstand sucht man nach Gipskrystallen

6 Behrens[464] trennt Bariumsulfat und Strontiumsulfat durch Auskochen mit Salzsaure (1,12), welche wesentlich das letztere auflost und in quadratischen und rechteckigen Formen auskrystallisieren laßt

Quantitative Trennungen innerhalb der Gruppe sind noch nicht ausgearbeitet worden, wenn man von der Trennung Ba-Sr mittels Kieselfluorwasserstoff[449] absieht ⌗ Uber Bestimmung von Calcium und Magnesium nebeneinander s o bei Calcium

§ 47. Die Ionen der Restgruppe Magnesium, Kalium, Natrium, Ammonium.

Magnesium

I. Qualitatives. 1 Zur Kennzeichnung des Magnesiums dient das Ammoniummagnesiumphosphat[465] NH_4MgPO_4 $6\,H_2O$, das bei Abwesenheit von anderen Ionen (z B von Mangan, Kobalt, Nickel) den eindeutigen Nachweis gestattet Die Ausfuhrung der Reaktion wird in sehr verschiedener Weise empfohlen. Man versetzt z B mit etwas Chlorammon, fugt Ammoniak hinzu (oder rauchert den Tropfen uber einem mit Salmiakgeist gefullten Flaschchen, das aber zu anderen Zwecken nicht verwendet werden soll) und bringt endlich ein Kornchen Natriumphosphat (Na_2HPO_4 $12\,H_2O$) in die Losung Starkverdunnte oder starksaure Losungen erhalten keinen Salmiakzusatz Vielfach wird das Erwarmen des Probetropfens empfohlen[466] Verdunnte Losungen sind konzentrierten weitaus vorzuziehen[467] In unmittelbarer Nahe des Phosphats entstehen dendritische Krystalle, in großerer Entfernung stets auch besser ausgebildete Formen, namentlich sechsstrahlige Sterne, X-formige Gestalten und Sargdeckel[468] Die Krystalle gehoren dem rhombischen System an, sind sehr schwach polarisierend und in ihrem Brechungsvermogen von dem der Losung nicht sehr verschieden (daher Beobachtung mit kleiner Blendenoffnung!) Kalium und Natrium storen nicht, wenn sie in 250facher Menge gegenuber dem Magnesium vorhanden sind (Schoorl — Bei Gegenwart von Lithium, auf das wir hier nicht Rucksicht nehmen, muß das Magnesium mittels Bariumhydroxyd abgeschieden werden) Calcium kann man ubrigens notigenfalls durch Zusatz von Citronensaure unschadlich machen, wenn seine Menge die des Magnesiums nicht um mehr als das 50fache ubersteigt (Schoorl) Vermutet man, daß das Phosphat Mangan

---

[464] Schoorls B, S 147, Behrens-Kley, M A 61, woselbst auch eine mikrochem Trennungsmethode beschrieben ist, die von der Reduktion der Sulfate zu Sulfiden Anwendung macht

[465] Behrens-Kley, M A 42

[466] Z B von Streng, auch in Schoorls B, S 10 Vgl Bottger, 303

[467] O Richter l c S 3

[468] Haushofer, S 92 S a Kunz-Krause, Fr 67 (1925) 301

enthalte, so fügt man Wasserstoffsuperoxyd zur Probe, wodurch gegebenenfalls Braunfärbung der Krystalle hervorgerufen wird (Böttger, l. c.).

2. Eine weitere empfindliche Reaktion ist die F. L. Hahnsche Probe[469]. Man löst 10—20 mg 1. 2. 5. 8-Tetraoxyanthrachinon (Chinalizarin, Alizarin-Bordeaux, Bezugsquelle E. Merck, Darmstadt) in 100 cm^3 Alkohol und setzt einige Tropfen von diesem Reagens zu der auf Magnesium zu prüfenden Lösung. Zum Vergleich verdünnt man dieselbe Menge Farbstofflösung mit der entsprechenden Menge Wasser. Falls die Lösung jetzt sauer sein sollte (was man an der gelbroten Farbe erkennt), wird bis zum Umschlag nach violett tropfenweise doppeltnormale Natronlauge (oder Ammoniak) hinzugefügt, dann noch etwa ein Viertel oder die Hälfte des nun vorhandenen Volumens. Die Gegenwart von Magnesium verrät sich durch das Auftreten einer kornblumenblauen Färbung, die besonders deutlich gegen einen silberglänzenden Hintergrund (Aluminiumbronze) erkennbar ist. 1 μg Mg im cm^3 gibt eine gut wahrnehmbare Reaktion.

II. Quantitatives. 1. Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat[328, 357, 449, 460, 462]. Die Fällung wird nach bekannten Vorschriften ausgeführt. Man versetzt die saure Lösung, die etwas Methylrot enthält, im Porzellantiegel (10—12 g Inhalt) mit 1 cm^3 5%iger Natriumphosphatlösung und erhitzt auf dem Asbestdrahtnetz bis nahe zum Kochen, nun fügt man erst tropfenweise so lange 10%iges Ammoniak hinzu, bis der Indikator umschlägt. Hierauf werden noch 2—3 cm^3 Ammoniak zugesetzt. Der Tiegel wird etwa unter einem Glassturz 12 Stunden stehen gelassen. Man filtriert mittels z. B. eines Quarzfilterstäbchens, wäscht mit 3%igem Ammoniak, trocknet (z. B. bei 120°) und glüht erst bei Dunkelrotglut im elektrischen Tiegel- oder Muffelofen, später steigert man die Temperatur auf etwa 1000°. Eine geringe Graufärbung beeinflußt das Resultat nicht merklich. 2. Über Bestimmungen in Blut vgl. unter Calcium und auch das Schrifttum[470].

Kalium

I. Qualitatives. Der Nachweis des Kaliums geschieht durch Überführung in das Chloroplatinat K_2PtCl_6, indem man das zu prüfende Tröpfchen mit einem Tröpfchen 10%igem Wasserstoffplatinchlorid versetzt[471]. Die Konzentration soll so gewählt sein, daß der Niederschlag nicht augenblicklich entsteht; die Lösung ist daher evtl. zu verdünnen. Man hüte sich, Impfstellen zu erzeugen.

Kaliumchloroplatinat bildet sattgelbe Oktaeder des tesseralen Systems, die stark lichtbrechend und glänzend sind. Verzerrte Formen sind häufig und zeigen meist sechseckigen Umriß. Alkohol

---

[469] Zit. S. 132 (Tabelle). S. a. Eisenlohr, Fr. 67 (1925) 300.
[470] Hirth, C. 1923, II, 1099, Marriott u. Howland 1921, IV 628, Bloor, 1919, II, 396, Denis, 1920, IV, 114, Gadient, Mch. I (1923) 60.
[471] Behrens-Kley, M. A. 26.

vermindert bekanntlich die Loslichkeit, Sauren vermehren sie und sind deshalb in passender Weise, z B durch Zusatz von Natrium- oder Magnesiumacetat unschadlich zu machen

Daß die Reaktion die Abwesenheit von Ammonsalzen voraussetzt, versteht sich von selbst Ebenso ist etwa vorhandenes Jodion zu entfernen, z B durch Abrauchen mit etwas konzentrierter Salpetersaure Die Prufung des Reagens auf Kaliumspuren (Eindunsten eines Tropfens) soll nicht unterlassen werden

Um Kalium in Silicatmineralien nachzuweisen, verfahrt man nach H Behrens[472] wie beim Aluminium angegeben, nur werden die Schliffe (s S 164) nicht in Ammoniak, sondern in eine konzentrierte Losung von „Platinchlorid" eingelegt, der man ein gleiches Volumen Alkohol zugesetzt hat Nach einer halben Stunde spult man mit Weingeist ab Die Kaliummineralien erscheinen mit gleichmaßig staubiggelbem Uberzug von Chloroplatinat versehen Wegen der starken Lichtbrechung, die das Chloroplatinat auszeichnet, erscheinen die Praparate im durchfallenden Licht meist ziemlich dunkel, eignen sich deshalb auch nicht sehr zur Projektion Auf die Methode von Macallum sei verwiesen[473]

II. Quantitatives. 1 Bestimmung als Kaliumchloroplatinat[474] Die Behandlung erfolgt nach bekannter Vorschrift[475], der Niederschlag wird nach dem Trocknen bei 160° gewogen, das Gewicht des Kaliums ergibt sich durch Multiplikation mit 0,1604

2 Besonders wichtig ist die Kaliumbestimmung als Sulfat durch Abrauchen mit Schwefelsaure Dabei sind die im Kapitel „Ruckstandsbestimmungen" angefuhrten Maßregeln (§ 24) zu beachten

3 Fur die Trennung Kalium-Natrium hat Benedetti-Pichler ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem das erstere Ion als „Kobaltgelb" gefallt wird[387] Einzelheiten im Original

4 Uber die Bestimmung von Kalium und Natrium in Blut vgl die Literatur[475a]

Natrium

I Qualitatives. 1 Der mikrochemische Nachweis des Natriums geschieht in der Regel als Natriumuranylacetat $Na(UO_2)(C_2H_3O_2)_3$ Man lost Uranylacetat in der 10fachen Menge stark verdunnter Essigsaure und bringt von diesem (vorratig zu haltenden) Reagens ein Tropfchen auf den zu prufenden Salzruckstand Die Krystalle der Erkennungsform bilden gelbe tesserale Tetraeder mit gruner Fluorescenz und gestatten den sicheren Nachweis von 0,1 μg Natrium Der Parallelversuch mit dem Reagens soll nicht unterlassen werden, da es mit der Zeit aus dem Aufbewahrungsgefaß Spuren von Natrium aufnimmt[476] Nach Schoorl und

---

[472] Behrens-Kley, M A 311

[473] S S 130 Uber K-Nachw als Pikrat s Patschovsky, B d D Bot Ges 1925, 489

[474] Hausler, l c Auch Emich u Donau, Donau, Gartner haben Bestimmungen des Kaliums als Chloroplatinat ausgefuhrt, l c

[475] Treadwell, Analyt Ch II, 38

[475a] Hoppe-Seyler-Thierfelder, 826

[476] Die chemischen Fabriken bringen Na-freies Reagens in den Handel, ich hebe es in einem Quarzglaschen auf

Lenz[477] ist Uranylammoniumacetat ein besseres Reagens als Uranylacetat, da es sich im feingepulverten Zustande so rasch auflost, daß man es in fester Form anwenden kann Es wird also in der gewohnlichen Art in den Rand des Probetropfens gebracht und ruft dann bei einer Natriumkonzentration von 1 1000 unmittelbar, bei einer solchen von 1 2000 nach einer Minute die Entstehung der charakteristischen Tetraeder hervor Die Empfindlichkeitsgrenze fanden die Autoren bei dieser Arbeitsweise ebenfalls bei 0,1 μg Natrium

Kalium stort die Reaktion wenn es in mehr als der doppelten Menge gegenuber dem Natrium anwesend ist Magnesiumsalze bewirken eine wesentliche Veranderung im Verlauf der Reaktion, (die auch zum Nachweis des Natriums vorgeschlagen worden ist) und sollen vorher entfernt werden[478]

2 Natriumchloroplatinat bildet trikline, orangegelbe plattenformige Krystalle (s S 24), welche recht charakteristisch, aber ziemlich hygroskopisch sind

Gelegentlich sind auch die Wismut-Doppelsulfate von Kalium und Natrium zu deren Nachweis empfohlen worden

II. Quantitatives 1 Zunachst kommt die Ruckstandsbestimmung als Sulfat in Betracht, bezuglich welcher wir auf Kalium verweisen 2 Andere Mikromethoden sind hauptsachlich zu physiologischen Zwecken ausgearbeitet worden So fallen Kramer und Tisdall, sowie H Muller und Balint auch Richter-Quittner das Natrium als Pyroantimonat, das dann entweder gewogen oder titrimetrisch bestimmt wird Auch in Form einer Caesiumwismutverbindung 6 $NaNO_2$ 9 $CsNO_2$ 5 $Bi(NO_2)_3$ kann die Fallung vorgenommen werden (Ball) E Tschopp, der sich dieser Bestimmungsform bedient[478a], hat eine titrimetrische Mikro-, eine Halbmikro- und eine colorimetrische Methode angegeben Einzelheiten im Original

Ammonium

I. Qualitatives. Der Nachweis des Ammoniums geschieht durch Uberfuhrung in freies Ammoniak, das mittels „Platinchlorid" oder Neßlerschem Reagens[479] identifiziert wird Die Probe wird neben die genannten Reagenzien auf den Objekttrager gebracht, mit etwas Lauge versetzt und mit einem gut passenden Uhrglas bedeckt Bequemer arbeitet man in der Gaskammer[480] Man be-

---

[477] Fr 50 (1911) 263

[478] Organische Verbindungen konnen auch storen in konzentrierten Losungen von Na-Lactat erhalt man z B keine Fallung erst bei entsprechender Verdunnung stellt sie sich ein Man wird also sicherheitshalber organische Beimengungen durch schwaches Gluhen unschadlich machen — Vgl auch Bottger S 310

[478a] Helv chim acta, VIII (1925) 893, daselbst auch die zugehorige Literatur

[479] Darstellung nach Fresenius, Qual Analyse 17 Aufl S 123 3,5 g KJ u 1,3 g $HgCl_2$ mit 80 g H_2O unter Ruhren zum Sieden erhitzen dann kalt ges $HgCl_2$-Losung tropfenweise zusetzen bis bleibender Niederschlag entsteht Zufugen von 16 g KOH (od 12 g NaOH) verdunnen auf 100 cm³, Zusatz von etwas $HgCl_2$ Absetzen lassen, klare gelbl Losung verwenden

[480] Uber den Ammoniumnachweis als Urotropin nach van Zijp Martini u a vgl z B C 1918, I, 773, 1921, II, 96 u Tabellen

achte, daß gewisse Ionen, z B Hg , aus der Losung entfernt werden mussen, falls sich nicht Spuren von Ammoniumverbindungen der Entdeckung entziehen sollen Uber das Sichtbarmachen von „Nebeln“ vgl bei Nicotin

II. Quantitatives. Die Bestimmung von Ammoniak geschieht nach den fur die organische Mikroanalyse ausgearbeiteten Methoden (§ 54) — Einen einfachen Apparat zum Austreiben des Ammoniaks hat u a Yovanovich angegeben[481]

Qualitative Prüfung auf Magnesium-, Kalium- und Natriumionen.

1 Magnesium ist aus der von Ammonsalzen befreiten Losung mittels Barytwasser auszufallen Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen in wenig Salzsaure gelost und durch Uberfuhrung in das Ammondoppelphosphat identifiziert Das mit dem Magnesiumsalz zugleich ausfallende Bariumphosphat bildet kleine, kugelige Aggregate, welche die Auffindung des ersteren nicht wesentlich behindern, ubrigens kann dem Magnesiumnachweis naturlich auch eine Abscheidung des Bariums nach bekannten Methoden vorausgehen

2 Das Filtrat vom Magnesiumhydroxyd wird durch Einleiten von Kohlendioxyd vom Baryt befreit, aufgekocht, filtriert und auf dem Wasserbad zur Trockene gebracht (Aus dem Ruckstand, von dem wir voraussetzen wollen, daß er aus Chloriden besteht, konnte Lithium durch Alkohol ausgezogen werden) Die weitere Behandlung ist je nach den relativen Mengen der beiden Alkalimetalle eine verschiedene

3 In vielen Fallen wird man mit „Platinchlorid“ als einzigem Reagens auskommen Kaliumchloroplatinat krystallisiert zuerst aus, man zieht eventuell ab und laßt nun weiter eindunsten, worauf das Natriumsalz ebenfalls erscheint

4 Zum Nachweis von Kalium neben viel Natrium kann ersteres vorteilhaft als Kaliumkobaltinitrit abgeschieden werden Man mischt Kobaltnitrat, Natriumnitrit und Essigsaure[482] und bringt die klare Losung mit der zu prufenden Probe zusammen, hat sich nach einigen Stunden ein gelber Niederschlag gebildet, so kann er etwa durch schwaches Gluhen, Ausziehen mit Salzsaure und Versetzen mit Platinlosung weiter gepruft werden

5 Ist umgekehrt wenig Natrium neben viel Kalium aufzusuchen (Grenzverhaltnis etwa 1 100), so wird letzteres mit Weinsaure und Alkohol gefallt Zur Trennung dampft man nach jedesmal erneutem Alkoholzusatz wiederholt a d Wasserbad ab,

---

[481] Bull Soc Chim biol VII (1925) 065 NH_3-Best i Blut C 1926, I, 1466

[482] Das Rezept lautet 20 g $Co(NO_3)_2$, 35 g $NaNO_2$, 10 cm³ Essigs , verd auf 75 cm³ Bis zu volliger Klarung stehen lassen, gut verschlossen aufbewahren! Macallum, C 1923, IV, 281

benetzt schließlich mit Alkohol und dampft wieder ab (behufs moglichst vollstandiger Umsetzung des Kaliums in das Tartrat, Schoorl) Nun wird das Natriumtartrat nebst der uberschussigen Weinsaure mit Alkohol ausgezogen, die Losung a d Platinloffel eingedampft, vorsichtig gegluht, mit Salzsaure aufgenommen, wieder zur Trockene gebracht und endlich mit Uranlosung gepruft

Die zu diesem Versuche erforderliche natriumfreie Weinsaure stellt Schoorl dar, indem er die konzentrierte wasserige Losung wiederholt mit Ather ausschuttelt, wobei nur reine Weinsaure in diesen ubergeht

Anmerkungen 1 Man konnte vom Standpunkt der Empfindlichkeit, Sicherheit und Bequemlichkeit der Reaktionen Bedenken tragen, die Alkalimetallionen uberhaupt in der mikrochemischen Analyse zu behandeln, da die Spektralreaktionen in diesen Richtungen kaum etwas zu wunschen ubrig lassen Hierzu ist zu bemerken, daß die Spektralreaktionen von einem sehr verschiedenen Grade von Empfindlichkeit sind, also schwer eine Schatzung der Mengen erlauben, ferner, daß sie nur vergangliche Bilder liefern (wenn man nicht Photographien anfertigt), wahrend man beim mikrochemischen Arbeiten leicht Dauerpraparate herstellen kann, und endlich, daß es ein begreiflicher Wunsch des Mikrochemikers ist, seine Methoden moglichst allgemein anwendbar zu machen Fur gewisse Falle, z B fur die seltenen Alkalimetalle wird man ja trotzdem die Spektroskopie meist vorziehen[483] Was die hierzu notwendigen Behelfe betrifft, so wird mindestens ein einfaches Spektroskop im chemischen Laboratorium niemals fehlen, wer den mikrochemischen Methoden weitergehendes Interesse entgegenbringt, wird vielleicht uber ein Spektralokular verfugen, welches naturlich auch die Prufung gefarbter Flammen gestattet

2 Die Prufung auf Ammonium ist mittels der „ursprunglichen Losung" bzw mittels des Filtrats vom Schwefelwasserstoffniederschlag in der schon angegebenen Weise vorzunehmen

II. Anionen.

Im folgenden sollen nur solche Saurereste berucksichtigt werden, welche nicht schon, wie Arsen- oder Chromsaure, bei den Kationen vorgekommen sind Da eine speziell mikrochemische Trennungsmethode fur die samtlichen Anionen bisher nicht ausgearbeitet worden ist, mussen wir uns wesentlich mit einer Aufzahlung der Einzelreaktionen begnugen Es wird im allgemeinen nicht schwer sein, die fur jeden speziellen Fall etwa notwendigen Trennungen an der Hand eines guten Lehrbuchs der qualitativen Analyse mit entsprechend kleinen Mengen durchzufuhren[484]

Die Gruppierung der Anionen ist der Freseniusschen Anleitung entnommen, nur sind die organischen Sauren weggelassen

§ 48. Erste Gruppe Die Ionen SO_4'', PO_4''', BO_3''', F', CO_3'', SiO_3''

I. Qualitatives 1 Die Sulfate werden durch Uberfuhrung in Gips nachgewiesen, als Reagens dient Calciumacetat Die

---

[483] Uber den Nachweis von Rubidium und Caesium als Goldsilbertripelsalze s Bayer, M 41 (1920) 223, Emich, M 46 (1925) 261, J Vogel daselbst 265 [484] Vgl auch Behrens-Kley, 237

Eigenschaften der Erkennungsform sind beim Calcium nachzusehen Storungen werden hervorgerufen durch großere Mengen von starken Sauren, die man durch Abdampfen oder mittels Natriumacetat unschadlich macht, weiter durch die Chloride von Eisen, Aluminium, Chrom, die durch Fallung zu entfernen sind, endlich durch einen großeren Uberschuß von Alkalimetallsalzen Im letzteren Fall kann der Nachweis der Schwefelsaure als Bariumsulfat zweckmaßiger sein Man zentrifugiert den Niederschlag, wascht und stellt die Unloslichkeit in allen Losungsmitteln fest Aus 1 μg Schwefelsaure erhalt man reichlich so viel Niederschlag, daß die erwahnten Manipulationen vorgenommen werden konnen[485]

2 Phosphate werden a) als Magnesiumammonphosphat nachgewiesen Man versetzt den Tropfen mit Ammoniak und laßt gegen eine Mischung von Magnesiumacetat und Salmiak diffundieren b) Weiter ist das phosphormolybdansaure Ammonium zu erwahnen Man benutzt z B eine Losung von 1 g Ammonmolybdat in 12 cm^3 Salpetersaure von 1,18 spez Gew Das Reagens bildet beim Zusammentreffen mit Phosphaten zumal in gelinder Warme gelbe tesserale Krystalle, oft auch nur Korner, die sich in Ammoniak usw leicht auflosen

Anmerkungen 1 Die Molybdanmischung dient nach Behrens auch zum lokalisierten Nachweis der Phosphorsaure in Gesteinsschliffen[486]

2 Zur Prufung auf Pyrophosphorsaure[487] benutzt man eine Losung von Luteokobaltchlorid, welche rotlichgelbe, gefranste Blatter und Rosetten, ferner rechtwinklige Prismen und Rauten fallt Die letzteren besitzen einen spitzen Winkel von 45° und diagonale Ausloschung Salzsaure und Salpetersaure losen die Krystalle, Natriumacetat bringt sie wieder zum Vorschein

3 Borate a) Man kann die bekannte Curcumareaktion fur mikrochemische Zwecke verwerten, wenn man z B Leinenfasern als Trager des Farbstoffes verwendet[403] Das Reagens, „Curcumaleinen", wird dargestellt, indem man 5 g gepulverte Curcumawurzel mit 10 g Weingeist auskocht, filtriert und die Losung eindampft Den Ruckstand lost man unter Zusatz von etwas Soda in einigen Kubikzentimetern 50%igen Weingeistes, kocht auf und tragt ungebleichte Leinenfasern ein Nach dem Herausnehmen preßt man zwischen Papier, legt in stark verdunnte Schwefelsaure und wascht mit Wasser Naturlich kann man sich auch des kauflichen Curcumins bedienen

Das Reagens soll von schon dottergelber Farbe sein Bei der Anwendung verfahrt man wie mit Lackmusseide (S 59), d h

---

[485] Uber Thioschwefelsaure s Bottger, 335 und Bolland, Compt rend **169** (1919) 651 — Schwefelige Saure ist durch Rauchern mit Brom zu Schwefelsaure zu oxydieren Siehe Bottger 330 und Chamot, Chem Microscopy, 428

[486] Behrens-Kley, M A 311, S R E Liesegang, Ch-Ztg, **34** (1910) 1158

[487] Behrens-Kley, M A 139

man laßt den Probetropfen, der mit Salzsaure oder Kaliumhydrosulfat angesauert worden ist, am Fadenende eindunsten Erweist es sich unter dem Mikroskop (Kondensorbeleuchtung) braun gefarbt, so bringt man es daselbst mit einem Tropfchen (13%iger) Sodalosung zusammen, worauf sich bei Gegenwart von Borsaure eine vorubergehende Blaufarbung einstellt — Die Sauren des Molybdans, Titans, Zirkons, Hafniums, Niobs und Tantals bringen ahnliche Farbungen hervor wie Borsaure Chloride und Sulfate der Alkalimetalle storen die Reaktion nicht, Phosphor- und Kieselsaure, Magnesium- und Calciumchlorid sind erst in mehr als der hundertfachen Menge (vom Borat) hinderlich, Eisenchlorid stort bereits in der 10fachen Menge In vielen Fallen, z B bei Turmalin und borhaltigen Glasern, gelingt der Nachweis im salzsauren Auszug der feingepulverten Probe, von der man etwa 1 mg anwendet[488]

b) Als Krystallfallung dient Kaliumfluoroborat KBF_4[489] Die Probe wird in Fluorwasserstoff gelost (Celluloidplattchen oder gefirnißter Objekttrager) und mit Kaliumchlorid oder -nitrat versetzt Die Erkennungsform bildet sehr blasse rhombische Rauten mit einem spitzen Winkel von 77°, Sechsecke oder Achtecke, welche aus heißem Wasser umkrystallisiert werden konnen Schwach doppelbrechend Eingetrocknete Proben werden mit Benzol benetzt, worauf die Krystalle deutlicher hervortreten Man vergesse nicht, das Objektiv mittels eines Deckglaschens zu schutzen, das man vermittels eines Wassertropfens anhangt

4 Fluoride werden in Natriumfluorosilicat Na_2SiF_6 oder in die entsprechende Bariumverbindung ubergefuhrt Man mengt die Probe mit (gefallter) Kieselsaure und konzentrierter Schwefelsaure und erwarmt in einem Platintiegel[490], dessen Deckel innen mit einem kleinen, außen mit einem großen Wassertropfen benetzt wird Der letztere dient zur Kuhlung der erstere zum Auffangen des Fluorkiesels, man versetzt ihn mit Kochsalz und laßt verdunsten Dieser Prozeß soll rechtzeitig unterbrochen werden, damit nicht fremde Salze die Auffindung der Erkennungsform beeintrachtigen Die Krystalle des Kieselfluornatriums sind sehr blaßrotliche sechsseitige Prismen[491] oder Tafeln auch Rosetten und Sterne, welche mit kleiner Blendenoffnung gesucht werden mussen (Objektivschutz!) Uber Bariumfluorsilicat siehe bei Barium[492]

5 Carbonate Die Erkennung der Kohlensaure geschieht durch Beobachtung der Gasentwicklung, die beim Zusammentreffen von Carbonaten mit starken Sauren hervorgerufen wird Die Substanz wird unter das Deckglas gebracht und zwar Losungen

---

[488] Uber einen einfachen Nachweis von Borsaure im Turmalin mittels Flammenfarbung s R Canaval, Z f Krystallographie usw 51 (1913) 624 Uber Curcumafarbungen s a Steidler, Anm 250

[489] Behrens-Kley, M A 105, Haushofer, M R S 30

[490] Behrens-Kley, M A 177

[491] Haushofer, 98

[492] Uber den spektroskopischen Nachweis von Fluorspuren vgl Auer von Welsbach, M 31 (1910) 1183

unmittelbar, feste Stoffe nach Benetzung mit einem Tropfen Wasser Man stellt ein, bringt einen Tropfen, evtl mit Malachitgrun gefarbte, verdunnte Salzsaure an den einen Rand des Deckglases und saugt am entgegengesetzten durch Anlegen eines glatt abgeschnittenen Stuckchens Filtrierpapier Losliche Carbonate konnen mit Chlorbarium gefallt und der Niederschlag kann nach dem Abdampfen wie angegeben gepruft werden[493]

Handelt es sich um lokalisierten Nachweis[494], z B in einem Gesteinschliff, so wird dieser zuerst mit einem dunnen Hautchen von Glyceringelatine uberzogen, auf welches man nach dem Erstarren eine zweite Lage Glyceringelatine bringt, der noch 10% Salzsaure zugesetzt wurden

An schwerloslichen Salzen sind Calcium-, Strontium- und Bleicarbonat empfohlen worden, von welchen z B das zweitgenannte charakteristische Spharoide bildet

6 Silicate a) Kieselsaure Salze, die mit Salzsaure aufschließbar sind, werden der bekannten Behandlung unterworfen, durch welche die Kieselsaure in den unloslichen Zustand ubergefuhrt wird Man wascht sie mit Wasser aus, bringt sie mit einer wasserigen Losung von Malachitgrun[495] zusammen und wascht neuerdings Die gelatinose Kieselsaure ist nun intensiv grun gefarbt Das Verfahren kann auch auf Flocken angewendet werden, die am Objekttrager haften, und es lassen sich auf diese Art sehr kleine Mengen sichtbar machen Canaval[496] verwendet alkoholisches Anilinblau

S Keisermann[497] benutzt zum Farben der Kieselsaure Methylenblau, das in essigsaurer oder neutraler Losung anzuwenden ist Silicate geben die Reaktion nur, sofern sie unter den obwaltenden Bedingungen Kieselsaure abspalten Dem Methylenblau ahnlich wirkt Safranin Diese Farbstoffe sind deshalb bemerkenswert, weil sie den Nachweis der Kieselsaure bei Gegenwart von Kalk und Tonerde gestatten, welche beide nicht gefarbt werden

b) Die mit Salzsaure nicht aufschließbaren Silicate werden in Fluorwasserstoff oder in einem Gemisch von Fluorammon und Salzsaure gelost, die Losung wird mit Kochsalz versetzt Man erhalt die unter 4 erwahnten Krystalle Sind Titan, Zinn, Zirkon oder Bor zugegen, so ist eine Trennung des Siliciums erforderlich, da die angegebenen Elemente ahnlich krystallisierende Natriumsalze liefern Man erhitzt in diesem Fall die Substanz mit Fluorwasserstoff oder mit Fluorammon und Schwefelsaure (s o) und sorgt dafur, daß die Temperatur 140° nicht ubersteige So wird

493 Bottger, 350
494 Behrens-Kley, M A 167
495 Behrens-Kley, M A 308
496 Z f prakt Geologie XX (1912) 320
497 Kolloidchem Beihefte I, 423

(H Behrens[498]) verhindert, daß sich Fluorbor mit dem Fluorkiesel in nennenswerter Menge verfluchtige

Auch hier kann an Stelle von Kieselfluornatrium das Bariumsalz als Erkennungsform benutzt werden[499]

II. Quantitatives. 1 Sulfate werden in bekannter Weise mittels Chlorbarium in saurer Losung gefallt Der Niederschlag ist nach dem Auswaschen schwach zu gluhen, dann mit verdunnter Salzsaure und Wasser zu waschen, damit „okkludiertes“ Chlorbarium entfernt wird[500] Hierauf ist nochmals zu gluhen Man arbeitet z B nach der Stabchenmethode in einem Porzellantiegel von etwa 10 cm^3 Inhalt, das Stabchen kann aus schwerschmelzbarem Jenaer Glas verfertigt werden und einen Asbestfilterboden erhalten Sehr bequem erweist sich das Platinstabchen mit Neubauerboden[501] (Hausler), ebenso das Porzellanstabchen s o S 86

2 Phosphate 1 Wagung als Magnesiumpyrophosphat Die schwach salzsaure (Alkaliphosphat-) Losung wird mit einem Uberschuß von Magnesiamischung (5,5 g krystallisiertes Magnesiumchlorid, 10,5 g Salmiak auf 100 cm^3 Wasser, einige Tropfen Salzsaure) und gesattigter Salmiaklosung versetzt, zum beginnenden Sieden erhitzt und nun langsam unter Ruhren $2^1/_2$%iges Ammoniak hinzugefugt, so daß eine schon krystallinische Abscheidung des Doppelphosphats erfolgt, nach dem Erkalten wird neuerdings konzentriertes Ammoniak zugesetzt[502] Nach 10 Minuten wird filtriert und der Niederschlag mittels $2^1/_2$%igem Ammoniak gewaschen Stabchenmethode 2 Als phosphormolybdansaures Ammonium nach Lieb[503] — Die Niederschlagmenge kann auch titrimetrisch, nephelometrisch, colorimetrisch oder endlich sedimetrisch ermittelt werden[503a]

---

[498] Behrens-Kley, M A 242

[499] Uber die mikrochemische Untersuchung von Glasern siehe Mylius und Groschuff, Deutsche Mechaniker-Zeitung 1910, Heft 5 S 41 C 1910 I, 1551, ferner Hemmes, Recueil trav chim Pay-Bas **16** (1897) 369 — Uber den mikrochem Kieselsaurenachweis siehe auch noch Hermann Fr **52** (1913) 557, R Lorenz und Bergheimer Z anorg Ch **136** 1924 95

[500] Vgl H Rose, Fr **1** (1862) 80, R Fresenius daselbst **9** 1870 52, J J Phinney, daselbst **33** (1894) 361, Pregl O M 129 1917 J Donau M **34** (1913) 559

[501] Da es kaum moglich ist alle Arbeiten uber quantitative Schwefelsaurebestimmungen zu zitieren erwahnen wir außer den alteren Arbeiten (s vorige Anm) noch etwa O Wagner, Z angew Ch **36** (1923) 494, Strebinger, Mch I, (1923) 58, O Wintersteiner Mch II (1924 14 Hoppe-Seyler-Thierfelder 670 (Hamburgers sedimetr Methode

[502] Treadwell, Anal Ch II, 358 (1911)

[503] Pregl, O M 151 Uber Phosphorbestimmungen im Blut s Hoppe-Seyler-Thierfelder 832, 833, 834 835

[503a] Aus der sehr umfangreichen Literatur (mit Hinweglassung der Autornamen) C 1909, II, 474, 1914, II, 659, 1915 II 922 1119 1916 I 233 1191, 1919, II, 327, IV, 524, 1920, II 116 117, 118, 227, 721, IV 113, 1921 II, 60, 339, IV, 91, 629, 736, 1031, 1922, II 977 IV, 212, 349 739, 1923 IV 568, 700, 1924, I, 1242, II, 217, 1720 Großmanns Fortschr **12** (1916/17) 34 C 1926, I, 186

3 Carbonate waren im kohlensaurefreien Luftstrom mit verdunnter Saure zu zerlegen[504], das Kohlendioxyd ware im Absorptionsapparat nach den in der organischen Mikroanalyse ublichen Methoden aufzufangen und zu wagen Bestimmungen dieser Art hat Almstrom ausgefuhrt

4 Silicate werden nach den bekannten Methoden zerlegt, die Kieselsaure abgeschieden, gegluht, gewogen (Donau[328])

Mikrobestimmungen von F′ und B‴O₃ scheinen nicht ausgefuhrt worden zu sein, wenn man von den colorimetr Verfahren Halphens usw [504a] absieht #

§ 49. Zweite Gruppe: die Ionen Cl′, Br′, J′, S″.

I. Qualitatives. 1 Chloride werden an dem bekannten Verhalten zu Silbernitrat auch im kleinsten Tropfen leicht erkannt Soll das Chlorsilber in den krystallisierten Zustand ubergefuhrt werden, so wird die ammoniakalische Losung zur Verdunstung hingestellt (vgl Silber S 145, auch Thalliumchlorur wird von Behrens als Erkennungsform empfohlen) Beim Eindunsten (nicht vollig eintrocknen lassen!) „scheiden sich regulare, graue, meist undurchsichtige, im auffallenden Licht meist fettglanzende Krystalle ab, unter denen der Wurfel vorherrscht , meist raumlich allseitig gleichmaßig ausgebildet, auch dann, wenn die beim AgBr beschriebene Arbeitsweise angewendet wird“ Auch als Kaliumchloroplatinat kann der Nachweis des Chlorions erfolgen, man arbeitet, wie bei Brom angegeben „Beim Chlor- und Bromion hat der mikrochemischen Charakterisierung (in der Makroanalyse) am besten eine Trennung auf Grund der verschiedenen Loslichkeit der Silbersalze voranzugehen“[505]

2 Bromide werden erkannt, indem man sie mit Starke und sehr wenig Chlorwasser zusammenbringt Von ersterer genugen einige Korner, wie sie an einem in das Pulver eingetauchten Platindraht hangen bleiben Die bekannte Reaktion (Orangefarbung) ist nicht empfindlich Ein Uberschuß von Chlor bringt sie zum Verschwinden

Andere Arbeitsweisen sind die folgenden[506] α) „Ein Tropfen der auf Br′ zu prufenden Losung wird auf dem Objekttrager mit 1 Tropfen konz Ammoniak versetzt, daneben $^1/_{10}$—$^1/_{100}$ norm Silbernitratlosung gebracht und beide durch einen Tropfen konz Ammoniak verbunden Die Dosierung ist so zu wahlen, daß nicht augenblickliche Fallung, sondern erst beim Verdunsten des Ammoniaks Abscheidung von Krystallen eintritt Gegebenenfalls erscheinen vorzugsweise dunne Tafeln, die mit blaugrauer Farbe, durchscheinen und deren Umriß meist regular sechseckig oder dreieckig ist (Unterschied von AgCl)“ Nach einiger Zeit erscheint der Rand korrodiert (Griesbach und Heinze)

β) Ein Tropfen der evtl mit $^2/_1$ norm Schwefelsaure angesauerten Losung wird mit 1⁰/₀igem Kaliumsulfat und Platin- (4-) Sulfatlosung 1 1000 versetzt

---

[504] Fresenius, Quant Anal I (1903) 449 J pr 99 (1919) 312
[504a] C 1915, II, 758
[505] Bottger, 359
[506] Bottger, 363

und auf dem Wasserbad oder bei Zimmertemperatur eingedunstet Das Kaliumbromoplatinat bildet orangerote bis tiefbraune regulare Krystalle, die meist regelmaßig ausgebildet sind, auch Tafelchen (Das Chloroplatinat erscheint farblos bis gelb) Das Bromoplatinat ist meist gleichmaßig im Tropfen verteilt, das Chloroplatinat erscheint oft plotzlich und findet sich am Rand

γ) Die Reaktion von Viard kann leicht im kleinen Maßstab ausgefuhrt werden Man laßt den zu prufenden Tropfen, z B 0,1 mm³ einer 1%igen Kaliumbromidlosung auf dem Objekttrager eindunsten und betupft mit 1 mm³ einer Losung, die durch Auflosen von 2,5 g Kupfervitriol in 50 cm³ Wasser und 100 cm³ konz Schwefelsaure erhalten wurde Der entstandene violettbraune Staub von Kupferbromid zeigt nur bei sehr starker Vergroßerung krystallinische Beschaffenheit

3 Jodide werden mittels der Starkereaktion charakterisiert, man versetzt mit etwas Starke, ferner mit Kaliumnitrit und Schwefel-(Essig-)saure oder mit Eisenchlorid, worauf die Blau- oder Schwarzfarbung der Korner eintritt Eine der empfindlichsten und verlaßlichsten Reaktionen Auch Kaliumjodoplatinat ist als Erkennungsform geeignet[507]

Anmerkungen a) Unlosliche Halogenverbindungen sind selbstverstandlich in losliche uberzufuhren, wobei sich Zusammenschmelzen mit Soda als einfaches Mittel empfiehlt

b) Sind Chloride, Bromide und Jodide nebeneinander zu suchen, so versetzt man zuerst mit chlorsaurem Kalium, Salzsaure und Starke wodurch sich Brom und Jod zu erkennen geben Man beobachtet zunachst in unmittelbarer Nahe des Chlorats, da hier die Veranderungen den Anfang nehmen Erst entsteht die Blaufarbung, welche das Jod anzeigt, nach einer Weile verblaßt sie und macht der braunen Farbe Platz, wodurch sich die Anwesenheit von Brom kundgibt[508] Das Verfahren ist nur brauchbar, wenn nicht zu wenig Brom zugegen ist, z B gelingt es gut beim Verhaltnis Br J = 1 1 Soll nach kleinen Mengen Bromid gesucht werden, so ist das Jod vorher abzuscheiden, wie gleich angegeben werden wird

Um endlich Chlorion aufzufinden, fallt man Jod mittels Palladosulfatlosung (die uberschussige Schwefelsaure enthalten kann) fallt aus dem Filtrat vom Palladiumjodur den Uberschuß an Pd-Ion mittels Schwefelwasserstoff oder Kohlenoxyd (Leuchtgas) filtriert neuerdings und ubersattigt das evtl kurze Zeit erwarmte Filtrat mit Ammoniak Man setzt ferner Bichromat hinzu und verdampft in einem kleinen Porzellantiegel zur volligen Trockne Hierauf wird der Ruckstand mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsaure versetzt rasch ein sorgfaltig gereinigter Objekttrager aufgelegt und die so improvisierte Gaskammer auf eine etwa 100° heiße Metallplatte gebracht Auf der Oberseite des Objekttragers befindet sich zwecks Kuhlung ein Wassertropfen Bei Gegenwart von Chlorion entsteht auf der Unterseite des Objekttragers ein Beschlag von Chromylchlorid, der oft kaum sichtbar ist der aber beim Benetzen mit salpetersaurer Silbernitratlosung Krystalle von Silberchromat (§ 41) zeigt — Auf Bromion ist eine gesonderte Probe des Filtrats von der zweiten Pd-Fallung wie oben mittels Starke zu prufen[509] Weitere Durcharbeitung erwunscht! #

Auf einige Reaktionen der freien Halogene sei verwiesen, s d Tabellen

4 Sulfide a) Liegt ein in Wasser unlosliches Sulfid vor, welches sich in Sauren lost, so wird der beim Auflosen ent-

---

[507] Bottger, 364 [508] Behrens-Kley, M A 178

[509] Vgl auch Bottger 492 ff Uber J-Spuren v Fellenberg, C 1923, III, 986

weichende Schwefelwasserstoff durch den Geruch erkannt (Empfindlichkeitsgrenze 0,2 μg[510]) Empfindlich und charakteristisch ist auch die Überfuhrung der Sulfide in Gips[511] man benetzt die Substanz auf dem Objekttrager mit Chlorcalciumlosung und bringt denselben hierauf derart auf eine mit Brom oder Bromwasser gefullte Flasche, daß der Tropfen den Halogendampfen ausgesetzt ist Auf diese Weise werden die gefallten Sulfide (und freier Schwefel[512]) sehr rasch oxydiert Auch die naturlichen Sulfide (Glanze, Kiese, Blenden) bilden meist schon nach 5 bis 10 Minuten reichlich Gips Langsam wird Molybdanglanz angegriffen, man kann die Einwirkung beschleunigen, wenn man das Mineral vor der Raucherung einen Augenblick rostet Selbstverstandlich sind die naturlichen Sulfide im feinstgepulverten Zustand zu verwenden Vgl auch den organischen Teil § 53

b) Fur losliche Sulfide wird man die Reaktionen mit Bleisalzen oder Nitroprussidnatrium vorziehen (coloriskopische Capillare) Auch Seide, die eine Zeitlang in Bleiessig gelegen und dann fluchtig gewaschen und getrocknet worden, ist ein geeignetes Reagens, man wird etwa mit 0,1 μg Schwefelnatrium noch eine deutliche Braunung erzielen[513]

II. Quantitatives 1 Die Bestimmung der Ionen Cl, Bŕ, J́ erfolgt nach Fallung mit Silberlosung am einfachsten mittels des Filterstabchens, auch die alteren Methoden (Donau, Pilch, Pregl l c) ergeben vorzugliche Resultate 2 J Bang titriert Chlorion in alkoholischer Losung nach Mohr, ahnlich H Lieb das Jodion in konzentrierter wasseriger Losung[513a] Jodid kann auch mit alkalischem Permanganat zu Jodat oxydiert werden (Hunter, Buchholtz) Kolthoff wendet entweder konduktometrische Titration an[513b] oder das Verfahren von Lang, letztere Methode scheint ausgezeichnete Resultate zu geben[513c] 3 Fur

---

[510] E Fischer u Penzoldt, Ann d Ch **239** (1887) 132

[511] Fr **32** (1893) 163 Eine hubsche Anwendung meiner Reaktion, betr die Prufung von Fingerabdrucken, hat kurzlich G Klein beschrieben Archiv f Kriminologie und Kriminalistik **76**, Heft 2 A Erlach u W Pauli benutzen ein sinnreiches Apparatchen, bei dem ein Gasstrom gegen Bleipapier geleitet wird, um Spuren von Sulfidschwefel nachzuweisen Koll-Zeitschr XXXIV (1924) 217

[512] Naturlich wird man bei diesem auch die Loslichkeitsverhaltnisse berucksichtigen Freier Schwefel kann ubrigens auch z B nach Gola nachgewiesen werden, indem man erst mit verdunnter Lauge und danach mit Nitroprussidnatrium behandelt (Z f wiss Mikroskopie XX, 102)

[513] Uber Ermittlung kleinster Schwefelspuren s W Prandtl, Z anorg Ch **133** (1924) 361, Fr **65** (1924/5) 192 S auch Obach, J pr (2) **18** (1878) 258

[513a] Mikrometh d Bl-U 7 S a Mandel u Steudel, Min Meth 42. Pregl, O M 185

[513b] Hunter, Journ. Biol Chem **7** (1910) 321, Buchholtz, C 1918, II, 292, Kolthoff, 1919, IV, 346

[513c] Mch III (1925) 75

die Bestimmung des Sulfidions sind eine Reihe colorimetrischer Methoden angegeben worden, deren Besprechung nicht in den Rahmen dieses Werkchens gehort[513d] 4 Uber quantitative Trennung der Halogenionen liegt eine neuere Arbeit von R Strebinger und Pollak vor, auf deren Einzelheiten verwiesen[514] sei

Im Prinzip erfolgt die Bestimmung von $\acute{Cl} + \acute{J}$ mittels zweier Fallungen, in der einen Probe fallt man $AgCl + AgJ$, in der anderen PdJ_2 Um Chlor- neben Bromion zu bestimmen, werden beide als Silberverbindungen gefallt und der Silbergehalt des Niederschlags auf elektrolytischem Weg in cyankalischer Losung festgestellt

§ 50. Dritte Gruppe: Die Ionen $\acute{NO_3}$, $\acute{NO_2}$, $\acute{ClO_3}$.

I. Qualitatives. 1 Salpetersaure kann a) zunachst mittels Nitron (Diphenyl-endanilo-dihydrotriazol) nachgewiesen werden

Nitron bildet mit Nitraten eine aus feinen Nadelbuscheln bestehende Fallung Man bringt einige Kornchen Reagens in eine mit Essigsaure vermengte (z B 5%ige Kaliumnitrat-) Losung und krystallisiert die Ausscheidung aus einem großen Tropfen heißen Wassers um Es ist zu beachten, daß auch andere Sauren schwerlosliche Nitronverbindungen geben, wie salpetrige Saure, Chlor- und Uberchlorsaure, Jodwasserstoff (ferner auch Salicyl- und Oxalsaure, Ferrocyanwasserstoff und Pikrinsaure), doch unterscheiden sich die Fallungen gestaltlich vom Nitrat, das, wie gesagt, lange, feine Nadeln bildet

Leicht losliche Nitronverbindungen bilden Schwefel-, Salz-, Bor- und Phosphorsaure (ferner Ameisen-, Essig-, Wein- Citronen- und Benzoesaure)

b) Salpetersaures Cinchonamin wurde von Arnaud und Pade zum Nachweis der Salpetersaure empfohlen es krystallisiert nach Behrens[515] in rechtwinkligen und sechsseitigen Tafelchen des rhombischen Systems

c) Die uberaus empfindliche Reaktion welche eintritt wenn Salpetersaure mit einer Losung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsaure zusammentritt ist bekanntlich nur dann entscheidend wenn andere Oxydationsmittel (wie salpetrige Saure Eisenchlorid u s a) ausgeschlossen sind Zur Ausfuhrung wird ein kaum sichtbares Staubchen Substanz am Objekttrager im trockenen Zustand mit einem kleinen Tropfen Diphenylaminschwefelsaure betupft Eventuell kann die colorskopische Capillare (§ 18) Anwendung finden wobei etwa 0 01 μg nachweisbar ist[515a] Auf solche

---

[513d] Uber S-Best in Kiesen s Strebinger und Radlberger, Osterr Ch -Z **22** (1919) 68

[514] Mch III (1925) 38 — Uber Chloridbestimmung im Blut s Hoppe Seyler-Thierfelder 832, Rona und Michaelis C 1920, III 7 u a

[515] Behrens-Kley, M A 171

[515a] M **28** (1907) 828

Weise erscheint eine annahernde Schatzung der Menge des Oxydationsmittels moglich

d) Soll die Reaktion mit Eisenvitriol angestellt werden, die durch Verlaßlichkeit ersetzt, was ihr an Empfindlichkeit abgeht, so verdampft man die zu prufende Probe ebenfalls zur Trockene Hierauf wird sie mit konzentrierter Schwefelsaure benetzt und mittels der Platinnadel ein Kornchen Eisensalz hinzugefugt, welches man beobachtet (Kondensor und schwache Vergroßerung!) Mit einigen Mikrogrammen wird man noch eine schone Reaktion erhalten Daß in diesem Falle durch einen besonderen Versuch auf salpetrige Saure zu prufen ist, versteht sich von selbst

e) Als empfindliches Reagens kommt endlich noch eine Losung von Brucin in Schwefelsaure in Betracht (0,2 g 10 cm³), welche zumal in der botanischen Mikrochemie Anwendung findet (Molisch)

f) Auch Bariumnitrat ist als Erkennungsform fur Salpetersaure geeignet Es bildet farblose tesserale Oktaeder[516]

2 Salpetrige Saure ist durch Zusatz von einigen Starkekornern, Jodkalium und einer Spur Schwefelsaure nachzuweisen Da Nitrate durch Reduktion, z B mittels Zink in saurer Losung, elektrolytisch oder wohl auch durch Erhitzen leicht in Nitrite ubergehen, so bietet diese Reaktion in Verbindung mit einer der oben genannten die Moglichkeit, Salpetersaure zu identifizieren — Uber die Reaktion nach P Grieß vgl den organischen Teil

3 Chlorsaure (und Uberchlorsaure) Wir begnugen uns mit der Annahme, daß das Chlorat eines Alkalimetalles vorliege, welches sich durch vorsichtiges Erhitzen teilweise in Perchlorat verwandeln laßt Man lost in Wasser, fugt Rubidiumchlorid und etwas Permanganat hinzu und erhalt schone rote rhombisch-prismatische Mischkrystalle von Rubidiumperchlorat $RbClO_4$ mit -permanganat, die recht charakteristisch sind[517]

Die Reduktion der Chlorsaure zu Chlorid kann auch durch Erwarmen mit Formaldehyd erfolgen man benutzt eine Mischung von 4 cm³ $^2/_1$ n-Salpetersaure, 2 cm³ Formaldehyd und 1 cm³ $^n/_{10}$-Silbernitrat und erwarmt den auf dem Objekttrager befindlichen Tropfen auf dem Wasserbad[518]

Soll Salpeter auf Perchlorat gepruft werden, so zieht man ihn mit wasserigem Weingeist aus und pruft die Losung nach dem Eindampfen Ist nur sehr wenig Perchlorat im Salpeter enthalten, so krystallisiert man aus Wasser (notigenfalls wiederholt) um, entfernt die ersten Krystallisationen und untersucht die zur Trockene eingedampfte Mutterlauge

II. Quantitatives. 1 Das Nitration ist wiederholt als Nitronverbindung bestimmt worden[519] Das Fallen der mit

---

[516] Brauns, Z f w Mikroskopie XIII, 207, Schroeder van der Kolk, daselbst XIV, 270

[517] Behrens-Kley, M A 240 Siehe auch O Lehmann, Mol-Physik I, 462, Behrens, Mikrochem Technik 27 Uber Brom- und Jodsaure siehe Bottger 381, 382 Uber Jodsaure als Reagens s Deniges Anm 448 u 521

[518] Bottger, 402

[519] Vgl die ofter zitierten Arbeiten von Hausler und Gartner Nach K Rast (Privatmitteilung) wurden sich Versuche mit α-Dinaphto-dimethylamin (Rupe und Becherer, Helv chim a VI [1923] 674) empfehlen # — Uber eine colorimetr Nitratbestimmung s z B Friedr Hahn u G Jaeger, B 58 (1925) 2335 Vgl auch J Blom, B 59 (1926) 121

wenig Schwefelsaure versetzten Losung erfolgt auf dem siedenden Wasserbad durch tropfenweisen Zusatz von Nitronacetatlosung Die hierauf mittels Eiswasser abgekuhlte Losung wird mittels des Stabchens filtriert, der Niederschlag mit Eiswasser gewaschen (1—2 cm^3 genugen) und bei 110^0 getrocknet 2 Salpetrige Saure und Chlorsaure sind noch nicht mikroanalytisch bestimmt worden, fur erstere durfte das Verfahren von Schulze-Tiemann anwendbar sein, auch mittels eines kleinen (Lungeschen) Nitrometers konnte wahrscheinlich gut gearbeitet werden ⌗[519a] Uberchlorsaure ist bekanntlich als Kaliumsalz bestimmbar

§ 51. Unlösliche Rückstände.

Bei der chemischen Untersuchung von Gemengen gelangt man sehr oft zu Ruckstanden, die in den meisten Sauren nicht loslich sind Da die Menge dieses unloslichen Restes oft eine Untersuchung nach dem gebrauchlichen Verfahren nicht gestattet, kann die Mikroanalyse in solchen Fallen von großem Nutzen sein Schoorl[520] empfiehlt, mit einem derartigen Ruckstand die folgenden Vorproben anzustellen

1 Man versucht durch Erhitzen der Probe uber dem Mikrobrenner ein Sublimat zu erhalten, welches aus **Schwefel** bestehen kann Prufung s o

2 Der erhitzte Ruckstand wird mit einem großen Tropfen Wasser ausgekocht, man filtriert, wenn notig, setzt etwas Essigsaure zu und laßt verdunsten Die Durchmusterung kann zur Auffindung von **Gips** fuhren Es ist hierbei aber einerseits zu bemerken, daß man Spuren dieses Stoffes beim mikrochemischen Arbeiten sehr haufig begegnet (Schwefelgehalt des Leuchtgases, Calciumgehalt des Glases und der Sauren) und andererseits, daß sich Gips in einem mit Sauren wiederholt behandelten „Ruckstand" wohl nur selten finden wird, endlich kann der wasserige Auszug auch **Bleisulfat** enthalten, dessen Loslichkeit (1 20000) eine derartige ist, daß man den Versuch machen kann, es hier mittels der Tripelnitritreaktion aufzufinden

3 Der vom vorigen Versuch verbliebene Ruckstand wird mit konzentrierter Schwefelsaure in der Warme behandelt Aus der Losung konnen **Bariumsulfat, Strontiumsulfat** und **Bleisulfat** auskrystallisieren[521]

4 Wird nun der Uberschuß der Schwefelsaure abgeraucht und neuerdings mit Wasser ausgezogen, so kann Silbersulfat in Losung gehen, wenn der ursprungliche Ruckstand **Halogen-**

[519a] Uber Best d NO_3 mittels der Bangschen Kjeldahlapparatur s H Luhrig, C 1921, IV, 769

[520] Schoorls B 157

[521] Uber Behandlung unloslicher Sulfate s a Deniges, Bull des travaux de la Soc d Pharm d Bordeaux I, 1918

silber enthalten hat Die Behandlung mit Schwefelsaure hat aber auch den Zweck, die Oxyde von Zinn, Antimon, Eisen, Aluminium und Chrom fur die spater folgende Behandlung vorzubereiten

5 Um B l e i s u l f a t sicher zu finden, wird der Ruckstand von 4 nunmehr mit Ammonacetat ausgezogen, man erwarmt mit einem Tropfen der konzentrierten Losung, verdunnt mit Wasser, zieht ab, versetzt mit Kupferacetat, dampft ab und versucht die Tripelnitritreaktion

6 Der Ruckstand von 5 wird mit Salpetersaure ausgezogen, wodurch man genugende Mengen von **Eisen-, Aluminium-** und **Chromoxyd** in Losung bringt, um sie trennen und nachweisen zu konnen

7 Nun wird mit konzentrierter Salzsaure ausgezogen und in der Losung mittels Rubidiumchlorid auf **Zinnoxyd,** mittels Caesiumchlorid und Jodkalium auf **Antimonoxyd** gesucht

8 Der Ruckstand von der letzten Behandlung soll wesentlich nur mehr Kieselsaure und **Silicate** enthalten, die nach den gebrauchlichen Methoden aufzuschließen sind

9 Auf **Calciumfluorid** ist in einem besonderen Teil durch Erhitzen mit gefallter Kieselsaure und Schwefelsaure zu prufen[522]

Die Resultate dieser Vorprufung werden bestimmen, ob eine Aufschließung durch Schmelzen mit Kaliumcarbonat oder durch Erwarmen mit Ammoniumfluorid und konzentrierter Schwefelsaure vorgenommen werden soll Hat man Grund, schwerlosliche Halogenverbindungen anzunehmen, so kann vorher noch eine Behandlung mit Natriumthiosulfat nutzlich sein

---

Endlich soll hier noch eine Aufschließungsmethode erwahnt werden, die beim mikrochemischen Arbeiten besondere Vorteile bietet[523], darin bestehend, daß man die feingepulverte Probe in einer Achatschale mit dem gleichen Volumen B l e i o x y d zusammenreibt und auf einer Graphitunterlage zur Kugel schmilzt Diese wird gepulvert und mit einer eben zureichenden Menge Salpetersaure eingedampft, der Ruckstand in Wasser gelost und samt der ausgeschiedenen Kieselsaure uber Nacht Dampfen von Schwefelammonium ausgesetzt Das Filtrat vom Schwefelammonniederschlag wird eingedampft, gegluht und der Ruckstand in Wasser gelost Die oben erwahnte Graphitunterlage wird hergestellt, indem man besten Graphit mit Gummiwasser anfeuchtet, in eine P l a t t n e r sche Kohlenform druckt und trocknen laßt

---

522 Vgl S 181

523 C a n a v a l, Jahrbuch XXVIII des naturhistorischen Landesmuseums Karnten (Klagenfurt 1909) S 359, od Z prakt Geologie **18** (1910) 460, Chem Zentralbl 1911, I, S 756, vgl J a n n a s c h, Prakt Leitfaden der Gew -Analyse (1904) S 342

B. Organischer Teil.

§ 52. Einleitung.

Die ungeheure Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen bringt es mit sich, daß für ihre Behandlung wesentlich andere Gesichtspunkte aufgestellt werden müssen wie im unorganischen Teil. Während hier dem Lernenden eine Anleitung gegeben werden kann, wie er einfache Verbindungen und Gemische teils nach selbständigen Methoden analysieren soll, teils nach Methoden, die sich an die gebräuchlichen anlehnen, wäre es vorläufig ein aussichtsloses Bemühen, wenn man dort einen ähnlichen Versuch auf dem Gebiet der Mikroanalyse machen wollte[524]. Wir haben uns in den weiteren Abschnitten wesentlich die folgenden Aufgaben gestellt:

1. Einen Teil der bekannten mikrochemischen Kennzeichen und Bestimmungsmethoden zusammenzustellen, so weit sie wichtig sind und besonders wichtige Verbindungen betreffen und dadurch

2. demjenigen, welcher sich für unsere Arbeitsweise interessiert, teils eine Anleitung zu entsprechender Einübung zu geben, teils Hinweise zu bieten, wo die betreffenden Methoden zu finden sind. Er wird dann auch in neuen Fällen das Richtige treffen.

Die Entscheidung darüber, welche Verbindungen als „besonders wichtig" angesehen werden können, ist natürlich stets eine mehr oder weniger willkürliche, sie hängt von vielen Umständen ab, wechselt mit der Arbeitsrichtung des einzelnen, mit den Zeitverhältnissen usw. Um einen allgemein als gut anerkannten Maßstab zu benutzen, haben wir die Verbindungen ausgewählt, die im Bernthsenschen Lehrbuch durch großen Druck hervorgehoben sind. Auch die systematische Anordnung ist die des erwähnten Werkes. Der aufmerksame Leser wird finden, daß es bei den speziell mikrochemischen Methoden noch sehr viele Lücken auszufüllen gibt.

In geschichtlicher Beziehung ist im qualitativen organischen Teil vor allem H. Behrens hervorzuheben. Er hat uns in seinen vier Heften der „Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen"[525] und in einigen späteren Arbeiten sehr viel wertvolles Material hinterlassen, leider ist es ihm nicht vergönnt gewesen, seine Arbeiten auf dem Gebiete der Kohlenstoffverbindungen zum Abschluß zu bringen. Man ist daher vielfach auf die Anpassung der Makromethoden angewiesen[526].

---

[524] Für die Makroarbeit vgl. H. Staudinger, Organ. qual. Analyse, Berlin 1923, s. auch N. Schoorl, Organ. Analyse (holländ.), Amsterdam 1920 und 1921.

[525] Hamburg und Leipzig 1895—1897, neue Aufl. von Kley, 1922.

[526] Hierüber wird man vor allem natürlich die Handbücher von Beilstein und Abderhalden zu Rate ziehen. Weiters Hans Meyer, O. A., evtl. auch noch Vortmann, Chem. Analyse organ. Stoffe, Leipzig und Wien 1891, Holleman, Einf. Versuche auf d. Geb. d. org. Chemie, Leipzig 1924 usw. Wertvolle Dienste hat dem Verf. O. Richters Sammelreferat (Z. f. w. Mikroskopie, XXII, 194—261 und 369—411) geleistet, es ist in der Folge kurz als **„Richters Referat"** bezeichnet, ferner namentlich L. Rosenthaler, Der Nachweis organischer Verbindungen, 2. Aufl., Stuttgart 1923 (Bd. XIX/XX von Margosches, Die chem. Analyse).

Im folgenden sind solche Hinweise wiederholt zu finden, bei welchen z B das Arbeiten im Spitzrohrchen, in der Capillare usw geubt wird Man wird auf diese Weise namentlich Farbenreaktionen[527] verwerten konnen, von denen nur einige wenige in vorliegendes Buch aufgenommen worden sind Ahnliches gilt fur zahlreiche andere Reaktionen, deren Ubertragung in den kleinen Maßstab dem Lernenden überlassen bleiben muß, wie z B Bildung und Verseifung von Estern, Verseifung der Cyanide usw Fur das praparative Arbeiten finden sich auch im „Praktikum" einige Winke Außerdem wollen wir auch an dieser Stelle auf die Untersuchungen von O Lehmann hinweisen, die viel Material enthalten, das mittelbar oder unmittelbar fur die Mikrochemie verwertet werden konnte U a durfte sich das Verhalten der Farbstoffe zur Charakteristik solcher Verbindungen eignen, die mit ihnen Mischkrystalle liefern Wir werden im speziellen Teil auch nur einige wenige Reaktionen dieser Art erwahnen Anscheinend handelt es sich um ein Adsorptionsphänomen, doch ist die orientierte Einlagerung des Farbstoffs (Dichroismus) bemerkenswert, ebenso der Umstand, daß in solchen Fallen oft ein Wechsel in dem Krystallhabitus beobachtet wird[528]

Eine Epoche in der organischen Mikroanalyse bedeuten bekanntlich die Arbeiten von Fritz Pregl[529], dessen erste großere Veroffentlichung uber dieses Gebiet im Jahre 1912 erschienen ist

Hierzu mochte ich folgendes bemerken In der ersten Auflage vorliegenden Werkchens[530] konnte die qualitative organ Mikroanalyse dem damaligen Stande unserer Kenntnisse (um Ende 1910) entsprechend lediglich kurz beruhrt werden, und auch im quantitativen Teil waren nur die in meinem Institut ausgearbeiteten Methoden der Bestimmung von Stickstoff, Schwefel und Halogen bekannt, heute ist der qualitative Teil soweit durchgearbeitet, daß im allgemeinen hochstens je einige Tausendstelmilligramme erforderlich sind, um eine Prufung auf Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Halogen vorzunehmen, und die quantitative Mikroanalyse ist zu einem Gebiet geworden, das seine eigene Literatur besitzt Es scheint mir angebracht, den qualitativen Teil, der in den zusammenfassenden Darstellungen bisher nur wenig berucksichtigt wird, mit einiger Ausfuhrlichkeit zu behandeln, den quantitativen hingegen, fur den ja Pregls ausfuhrliches Werk besteht, nur in den Grundlagen zu beruhren[531]

---

[527] Vgl auch Nickel, Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen Berlin 1890

[528] Ann d Physik, **287** (1894) 47 Die im speziellen Teil angegebenen Reaktionen konnen so ausgefuhrt werden, daß man die Substanzen aus einem Tropfen Farbstofflosung auf dem Objekttrager umkrystallisiert und hierauf die Mutterlauge moglichst vollstandig absaugt Siehe z B Bernsteinsaure, Sulfoharnstoff, Phthalsaure Ubrigens sind solche Falle auch in der anorgan Reihe bekannt, z B Kaliumsulfat aus Bismarckbraun Chlorbarium aus Wasserblau (Z f w Mikroskopie XI, 130), Vgl z B auch Leo Vignon, Naturw Rundschau 1911, 110, Marc, C 1911, I, 778, Retgers, Z physik Ch **12**, 600, Gaubert, C 1910, I, 859, Kohlschutter und Mitarbeiter, Helv chim acta, VIII (1925) 697, 703

[529] Die quantitative Mikroanalyse organischer Substanzen (Abderhalden, Biochem Arbeits-Methoden, Wien und Berlin 1912) Die quant organ Mikroanalyse, erste Auflage, Berlin 1917, zweite Auflage, Berlin 1923

[530] Wiesbaden 1911.

[531] Ich habe darum das historische Moment etwas mehr betont, weil einige Darstellungen, die sich mit dem Gegenstand beschaftigen — sei es ausfuhrlich, sei es zusammenfassend — den Anteil unvollstandig oder gar nicht berucksichtigen der meinem Institut an der Entwicklung der quant

§ 53. Qualitative Elementaranalyse.

Kohlenstoff

1 Da eine Verkohlung auf dem Objektträger oder Platinblech bekanntlich nicht bei allen organischen Substanzen eintritt, wird man außerdem immer eine Probe im (ganz oder einseitig) geschlossenen Röhrchen erhitzen Man benutzt schwerschmelzbare Röhrchen von $^1/_2$—1 mm Lumen, Flüssigkeiten werden durch eine ausgezogene Spitze eintreten lassen, feste Stoffe mittels eines Glasfadens oder dergleichen in das Innere gebracht Man erhitzt zuerst die Wand oberhalb der Probe, dann diese selbst, so daß die Dämpfe die glühende Stelle passieren müssen Der Kohlenstoff erscheint oft als glänzender Spiegel, der sich nach dem Öffnen des Rohrs als verbrennlich erweist[532]

2 Soll mit sehr kleinen Mengen möglichste Sicherheit erreicht werden, so verbrennt man den Kohlenstoff im zugeschmolzenen Röhrchen mittels Sauerstoff und weist die Kohlensäure als Calciumcarbonat nach[533]

Aus einem schwer schmelzbaren Glasrohr von etwa 5 mm (äußerem) Durchmesser, das man unmittelbar vorher der ganzen Länge nach gut ausgeglüht oder aus einem weiteren Verbrennungsrohr ausgezogen hat zieht man Stückchen AB (Abb 78) von nebenstehender Gestalt und Größe aus, die, an den Enden zugeschmolzen, bis zum Gebrauch aufbewahrt werden Vor Ausführung einer Reaktion schneidet man AB in der Mitte bei a auseinander Dadurch ergeben sich zwei **„Verbrennungsröhrchen“** Man zieht weiter das eine Ende, z B A nochmals aus, so daß ein Stück α von ein paar cm Länge und bloß 0 3 mm Dicke entsteht Hierauf schiebt man über das Verbrennungsröhrchen in der Richtung $\alpha\beta\gamma$ ein kurzes Stück starken Gummischlauchs K_1, der so bemessen ist, daß er eine tadellose Verbindung mit dem Rohr MNP herzustellen vermag

Dieses Rohr MNP ist wie ersichtlich ein T-Stück, es wird von einer nicht gezeichneten Retortenklemme gehalten Dabei mag der Schenkel P lotrecht, der Teil MN wagrecht stehen Die zweite Öffnung N kann mittels eines Korks K_2 verschlossen werden, die dritte ist der Reihe nach verbunden mit einem Natronkalkrohr, einer Laugenwaschflasche und einem Sauerstoffgasometer Und zwar sind die ebengenannten Geräte mittels kurzer Schlauchstücke Glas an Glas vereinigt Der Gashahn des Gasometers wird so gestellt, daß bei geöffnetem Stopfen K_2 ein Strom austritt der etwa 2 Blasen in der Sekunde bildet

Um ganz sicher zu gehen, glühe ich das Röhrchen $\alpha\beta\gamma$ nochmals aus, indem ich es der Länge nach mit dem Zündflämmchen bestreiche Damit das Röhrchen hierbei nicht allzusehr die Form verändert läßt man es an der Stelle γ nach abwärts fallen, so daß es daselbst (vgl die punktierte

---

organ Mikroanalyse zukommt Vgl meinen Bericht in der Naturw Rundschau XXV (1910) S 585 mit F Pregl O A 1923 Nobelvortrag 1923, H Lieb, Umschau, **28** (1924) 139, C Weygand, Z ang Ch **38** (1925) Nr 39, S 881, M Nicloux Bull d l soc chim de France Conférence faite devant la Section Strasbourg-Mühlhouse le 5 juin 1924

[532] Praktikum S 119

[533] Fr **56** (1917) I Über die ähnliche Probe nach Penfield s Mixter und Haigh, C 1918, I, 235

Lage) einen rechten Winkel bildet Dann wird das Verbrennungsrohrchen bei α fein ausgezogen, dadurch geschlossen und daselbst ein wenig um-

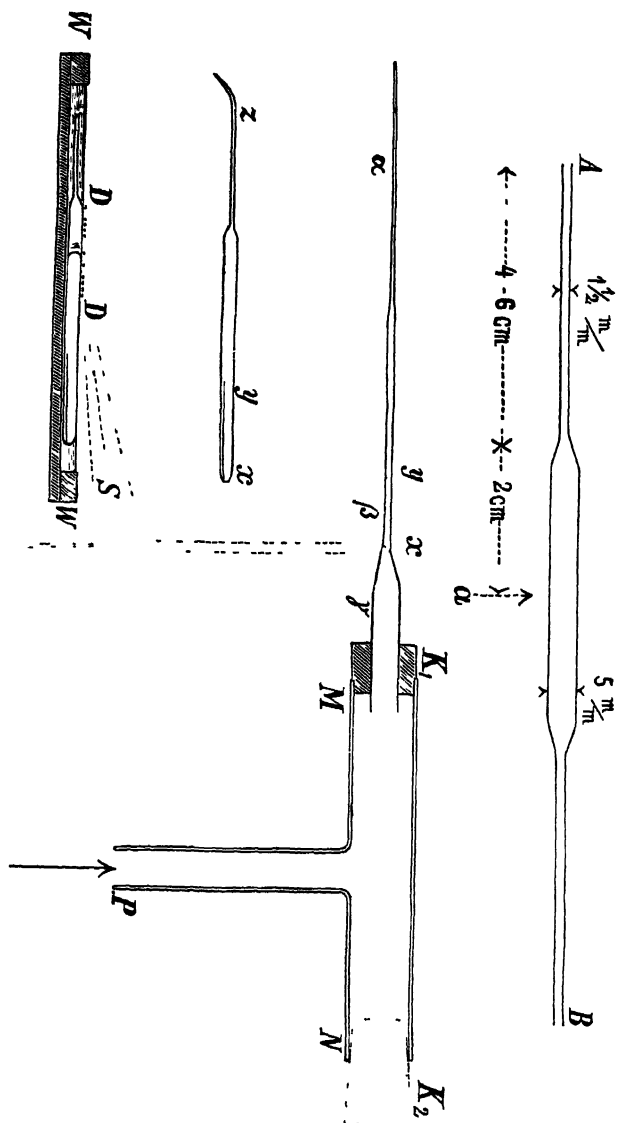



Abb 78 Kohlenstoffnachweis im ausgezogenen Rohrchen

gebogen, damit man es spater bequem offnen kann Wahrend all dieser Arbeiten ist der Kork K_2 geschlossen, so daß der Sauerstoffstrom durch das Rohrchen streichen mußte Man biegt es hierauf wieder bei x gerade (wobei

der durch den Gasometer hervorgerufene kleine Überdruck im Innern ganz angenehm ist).

Nun folgt das Einführen der Substanz, das je nach der Art der vorliegenden Probe in verschiedener Weise geschieht. Von schwerflüchtigen Flüssigkeiten oder von einem Pulver bringt man z. B. eine Spur an das Ende eines frisch ausgezogenen Glasfadens von 0,15—0,3 mm Dicke, man kann auch aus Platinfolie eine kleine Rinne herstellen, die nicht ganz 1 mm breit und 2 mm lang ist, sie an das Ende des Fadens anschmelzen und die Substanz darauflegen. Hat man recht wenig, so geschieht diese letztere Manipulation am besten unter dem binokularen Mikroskop. Da jede Berührung mit dem Finger vermieden werden muß, arbeitet man mit Platinpinzette und Platinnadel, die man unmittelbar vorher ausgeglüht hat.

Flüchtigere Flüssigkeiten oder auch Pulver können bequem von einem frisch ausgezogenen engen Glasröhrchen von 0,1—0,3 mm Durchmesser aufgenommen werden. Namentlich bei den ersteren hüte man sich vor einem Zuviel! Stets wird die Probe eingeführt, indem man den früher erwähnten Glasfaden oder das letzterwähnte Röhrchen nach Entfernung des Korks K_2 durch den weiten Teil des T-Rohrs so einschiebt, daß das Ende des Fadens nach y zu liegen kommt. Während dieser Zeit tritt der Sauerstoff bei N aus und verhindert damit den Eintritt kohlensäurehaltiger Luft in das Verbrennungsröhrchen. Hierauf schmelzt man bei x ab, dabei bleibt der Teil xy des Glasfadens im Röhrchen.

Ist die Substanz halogen- oder schwefelhaltig, so bringe ich ins Röhrchen etwas Bleichromat. Dasselbe wird gepulvert, geglüht und dann entweder zugleich mit der Substanz auf die oben erwähnte Platinrinne gebracht oder mittels eines besonderen Röhrchens von 0,5 mm Durchmesser aufgefaßt und gleich der Substanz ins Verbrennungsröhrchen eingeführt. In diesem Falle empfiehlt sich auch die Anwendung eines Stöpfens aus Platinfolie, damit nicht Teilchen des Bleichromats später ins Kalkwasser fallen. Das Verbrennungsröhrchen kann nun noch unter dem Mikroskop geprüft werden, z. B. kann man sich überzeugen, daß die Substanz beim Einführen nicht verloren gegangen ist.

Um die Verbrennung durchzuführen, bringt man das Verbrennungsröhrchen in eine beiderseits offene gewöhnliche Verbrennungsröhre von 25 cm Länge und 1 cm Weite, das eine Ende kann mittels eines Korks verschlossen werden, das andere bleibt offen. Dieses Rohr wird in horizontaler Lage unter fortwährendem Drehen an der Stelle erhitzt, wo das Verbrennungsröhrchen liegt. Man benutzt dazu ein oder zwei kräftige Bunsenbrenner und heizt, bis das Glas die Flamme färbt, und dann allenfalls noch eine Minute lang. Unter diesen Umständen bleibt das Verbrennungsröhrchen nicht an der weiten Röhre haften, auch wird es niemals einseitig aufgeblasen, es vergrößert höchstens sein Volumen gleichmäßig ein wenig, ein Umstand, der bei einer der folgenden Manipulationen nur zustatten kommt. (Eine Explosion des Röhrchens ist bei Hunderten von Versuchen niemals eingetreten.)

Hierauf läßt man das Verbrennungsröhrchen aus der weiten Röhre (ohne Abkühlung abzuwarten) herausgleiten, läßt es abkühlen und bringt es mit der Spitze z (Abb. 78) nach unten in ein zur Hälfte mit klarem Kalkwasser gefülltes, kleines Pulvergläschen, woselbst die Spitze mittels einer starken Pinzette oder wohl auch durch Aufdrücken auf den Boden abgebrochen wird. Das Kalkwasser dringt bis in den weiteren Teil des Glühröhrchens ein; sollte dies ausnahmsweise einmal nicht geschehen, so läßt man z. B. durch Erwärmen einen Teil des (gasförmigen) Inhalts austreten. Man verschließt nun die abgebrochene Spitze, was sich in verschiedener Weise, z. B. mittels eines Stückchens Klebwachs besorgen läßt, oder man läßt hinter dem Kalkwasser noch etwas Vaselin oder geschmolzenes

(wasserfreies) Lanolin eintreten[534] und schmelzt dann mittels des Zündflämmchens zu. Man erhält damit ein Belegobjekt von unbegrenzter Haltbarkeit.

Zum Schlusse folgt die Prüfung des eingedrungenen Kalkwassers. Bei größeren Substanzmengen, z. B. solchen von einem Mikrogramm, erscheint unter dem Flüssigkeitsspiegel sofort eine kräftige, mit freiem Auge sichtbare Trübung, die, eine Art Wolke bildend, in ziemlich charakteristischer Weise bis zu einer gewissen Tiefe in das Reagens eindringt. Bei kleineren Substanzmengen prüft man mittels Lupe oder Mikroskop. Man benutze einen dunklen Hintergrund und beleuchte die Probe etwa mittels einer Mikrobogenlampe so, daß der Strahlenkegel S (Abb. 78) gegen den Kalkwasserspiegel gerichtet ist. Soll die Prüfung besonders sorgfältig vorgenommen werden, so bette ich das Glührohrchen in einer Wanne in Wasser ein. Bei DD (Abb. 78) kann ein Deckglas aufgelegt werden. Die anfangs staubfeine Carbonatfällung bildet nach einiger Zeit größere, rhomboedrische Krystalle und kugelige Drusen. Bemerkt sei noch, daß man in der Nähe des Kalkwasserspiegels an der Wand des Glührohrchens beim Auffallen des Strahlenkegels öfters kleine Tröpfchen sieht, sie entstehen durch Kondensation und können nicht mit einem Niederschlag verwechselt werden.

Beim Einüben sind vor allem blinde Versuche, z. B. mit geglühter Kieselsäure od. dgl. auszuführen, sie müssen absolut negativ ausfallen.

(Will man das Röhrchen nach dem Eintreten des Kalkwassers etwa projizieren, so nimmt man den Faden 0,3 mm stark und sorgt dafür, daß der Teil x y (Abb. 78) etwa 3 cm lang bleibt. Man benutze ferner die oben erwähnte Objektträgerwanne, besonders schön fällt die Projektion z. B. mit einem Planar f = 35 mm am Aluminiumschirm aus, man kann aber auch irgendein anderes schwachvergrößerndes System nehmen.)

Mit welchen Substanzen die eigentliche Übung vorgenommen wird, ist natürlich einerlei, wir empfehlen etwa eine feste Probe (Rohrzucker), eine flüssige (Chloroform) und einige mm³ Leuchtgas, die man z. B. in einer Capillare in die Apparatur bringt. Von der festen Probe sind einige Stäubchen zu nehmen, wie sie mit freiem Auge noch gesehen werden, d. h. ein paar μg. Dafür reicht auch die Sauerstoffüllung des Verbrennungsröhrchens aus. Nimmt man zu viel Substanz, so erscheint dasselbe oft nach dem Glühen mit einem schwarzen Spiegel von Kohlenstoff ausgekleidet. Er ist ja damit wohl auch nachgewiesen, aber der Versuch verliert an Sauberkeit.

Die Grenze der Reaktion liegt bei einigen Millionstelmilligrammen.

Ein einfacher Versuch, der die Empfindlichkeit veranschaulicht, besteht darin, daß man den oben erwähnten Glasfaden, der zum Einführen der Substanzen dient, zwischen den Fingern hindurchzieht. Man erhält eine sehr deutliche Reaktion, und es ist dabei ganz gleichgültig, ob man sich die Hände vorher mit Seife gereinigt hat oder nicht. Der Erfolg ist derselbe, wenn man den Faden durchs Haar oder durch den Mund zieht. Der Versuch erinnert ein wenig an einen allgemein bekannten Versuch über Flammenfärbung.

Das Verfahren ist selbstverständlich auch auf Probleme der anorganischen Reihe anwendbar, Graphit verbrennt schnell genug, um nach einer Minute Glühzeit eine kräftige Reaktion zu geben. Ein Stückchen Blumendraht (7 mg schwer), abgeschmirgelt und kurz ausgeglüht, gibt eine kräftige Reaktion. Diamantpulver (-bort) verbrennt, wenn man es in einem Quarzröhrchen mittels des Lötrohrs kräftig erhitzt[534a].

---

[534] Gebraucht man diesen Kunstgriff nicht, so tritt unangenehmes Verspritzen des Kalkwassers ein.

[534a] Über quantitative Mikroanalyse von Diamant s. M. Nicloux und R. Guillemet, Bull. Soc. Chim. de France 4ᵉ s., t. **35** (1924) p. 225.

Bei Versuchen, wo die Substanz beim Gluhen nicht verschwindet, wurde sie das Kalkwasser verunreinigen und die Prufung storen Man bringt deshalb etwa an die Stelle y (Abb 78) einen Stopfen, den man aus zusammengeknullter Platinfolie von 4×4 mm² herstellt Er ist besonders gut auszugluhen, da sich sonst die Trubung des Kalkwassers unfehlbar einstellt

3 Ein abgekurztes Verfahren ist das folgende man bereitet ein Verbrennungsrohrchen wie oben angegeben vor und fullt es mit (fast) kohlensaurefreier Luft, indem man an dem weiteren Ende mit dem Munde saugt, wahrend man das engere in den Luftraum einer halb mit Lauge gefullten Flasche halt Hernach wird die Spitze zugeschmolzen, die Substanz ohne Benutzung des T-Rohrs eingefuhrt und endlich auch das weite Ende abgeschmolzen Etwa notwendiges Bleichromat ist vor dem Luftdurchsaugen einzufuhren Die sonstigen Arbeiten sind dieselben wie beim exakten Verfahren

Fur viele Falle wird diese Arbeitsweise ausreichen, ich muß aber ausdrucklich bemerken, daß die blinden Versuche eine Spur Carbonat liefern Wenn man andererseits bedenkt, daß 10 mm³ gewohnliche atmospharische Luft nur 0,004 μg Kohlensaure, entsprechend 0,001 Kohlenstoff, enthalten, so ist einleuchtend, daß man sich bei Anwendung von 1 μg Substanz nicht tauschen wird

Stickstoff

1 Lassaignesche Probe In einem 1 mm weiten Capillarrohr knetet man mittels eines Drahtes die Substanz mit etwas metallischem Natrium zusammen, dann wird von oben nach unten zu erhitzt und die Prufung auf Cyanion vorgenommen das zerdruckte Rohrchen wird in der Mikroproberohre mit Wasser und etwas Eisenvitriol zusammengebracht, erwarmt und zentrifugiert Man zieht die klare Losung ab und ubersattigt mit Salzsaure Die Flocken von Berlinerblau erscheinen oft erst nach einiger Zeit [535]

2 Empfindlicher ist die Uberfuhrung des Stickstoffs in Ammoniak [536] Ein Rohrchen (Abb 79) wird mit einem Asbestpfropfen versehen, den man in der Platinpinzette ausgegluht dann beschnitten und hierauf beim weiten Ende in das Rohrchen eingeschoben hat Indem man die Stelle, wo er sitzt, bis zum Weichwerden des Glases erwarmt, erreicht man gutes Haften und Ausfullung des Querschnitts Man bringt weiter etwas luftzerfallenen Kalk an die Stelle x, hierauf die Substanz, z B 0,5 μg Harnstoff, dann wieder Kalk Das gesamte Haufchen mag ein paar Milligramme ausmachen Die Substanz kann wohl auch als Losung mittels eines

---

[535] Vgl D Vorlander, B **46** (1913) 181 — Hans Fischer zieht die quantitative N-Bestimmung (Mikro-Dumas) der Lassaigneschen Probe vor B **51** (1918) 1322

[536] Fr **54** (1915) 498

ausgezogenen Röhrchens eingeführt werden, natürlich entfällt dann das Mischen mittels Platindraht oder Klopfen. Man schneidet ferner aus gehärtetem Filtrierpapier ein Stückchen in Form eines spitzen, gleichschenkeligen Dreiecks zu, dessen Basis der Weite der Röhre entspricht, während die Höhe 4—5 mm beträgt. Es wird mit seiner Spitze einen Augenblick in rote Lackmuslösung getaucht, so daß sich diese auf eine Länge von höchstens 1 mm verteilt. Danach schiebt man dieses Reagenspapier mit der Spitze nach vorn in das Röhrchen, wo es $1^1/_2$—2 cm vor dem Asbestpfropfen verbleibt. Man überzeugt sich noch durch mikroskopische Beobachtung von dem tadellosen Zustand des Reagenspapiers und nimmt hierauf die Erhitzung der Substanz-Kalk-Mischung vor. Hierzu wird zunächst das Röhrchen am rechten Ende geschlossen (II) und dann der Teil der Mischung erhitzt, der dem Asbest-

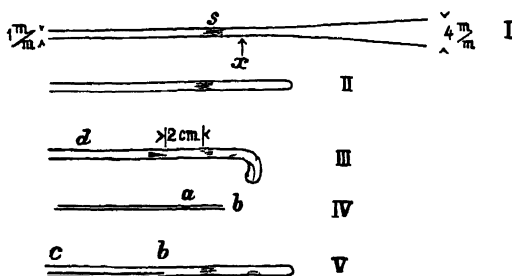



Abb. 79. Stickstoffnachweis.

pfropfen am nächsten liegt. Man dreht hernach den Bunsenbrenner, von dem bisher nur das Zündflämmchen gebraucht wurde, auf 1—2 cm Flammenhöhe auf und läßt den Teil des Röhrchens zusammenfallen, in dem sich die Mischung befindet (III). Dadurch wird alles Ammoniak in den Raum vor dem Pfropfen gedrängt. — Die Lackmuslösung wird bereitet, indem man konzentrierte blaue Tinktur mit so viel Schwefelsäure versetzt, daß die Lösung an letzterer $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ n ist. Dadurch erzielt man zwar eine etwas geringere Empfindlichkeit, vermeidet aber dafür Täuschungen, die sich (bei Anwendung empfindlichen roten Papiers) infolge der alkalischen Reaktion des Glases einstellen können. Auch mit Quecksilberoxydulnitrat als Indikator erhält man gute Resultate, und wenn man bei Lampenlicht arbeitet, ist es dem Lackmus vorzuziehen.

Soll das Ammoniak von einem Reagens aufgenommen werden, das keine auffallende Färbung, sondern wie Platinchlorid einen Niederschlag hervorbringt, so bringt man dieses in ein enges Röhrchen (IV). Man läßt es bei a zusammenfallen, schneidet es so ab, daß a b eine Länge von einigen Millimetern erhält, und bringt das Reagens in die Mündung b, was durch Überfahren eines Flämmchens und rasches Eintauchen in einen Tropfen

leicht möglich ist. Hierauf wird das enge Röhrchen in das weitere geschoben und an der Mündung c festgeschmolzen. Im übrigen verfährt man wie früher.

Die Reaktion gelingt noch mit 0,1 μg Stickstoff, das heißt zum Beispiel mit 0,2 μg Harnstoff. Bei so kleinen Mengen empfiehlt es sich, das Röhrchen vor dem Erhitzen mit der Wasserstrahlpumpe zu evakuieren und bei d zuzuschmelzen.

Mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit ist entsprechende Vorsicht geboten. Man hat natürlich den Kalk durch einen blinden Versuch zu prüfen, und man darf nicht mit zu großen Substanzmengen arbeiten, da sonst Spuren von Verunreinigungen einen Stickstoffgehalt vortäuschen können. In der Regel werden *einige Tausendstelmilligramme* die richtige Menge sein, das heißt ein paar, mit freiem Auge eben sichtbare Stäubchen.

Bei Substanzen, welche Stickstoff in Verbindung mit Sauerstoff enthalten könnten, soll der Kalk- (Natronkalk-) Mischung *Kupferpulver* zugesetzt werden[537].

Schwefel

1. Auf dem Platinblech oder schmalen Objektträger werden einige μg Substanz in etwas angefeuchtetem Zustand mit der 4—10-fachen Menge Sodachloratmischung (6 Teile Soda, 1 Teil Kaliumchlorat) gut vermengt. Dann erhitzt man mittels eines *Weingeist*-flämmchens, bis keine Einwirkung mehr sichtbar ist, löst in Wasser und prüft mit Salzsäure und Chlorbarium.

2. Über Schwefelnachweis im Leuchtgas vgl. das Praktikum[538].

3. Flüchtige oder sehr schwer oxydierbare Substanzen werden am sichersten mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Quarzrohr erhitzt[539].

Halogene

Probe nach Beilstein[540]. „Man bringt in das Öhr eines Platindrahts etwas pulveriges Kupferoxyd, das nach kurzem Durchglühen festhaftet. Nun streut oder tropft man die Substanz darauf und bringt das Öhr in die mäßig starke, entleuchtete Flamme eines Bunsenbrenners, zuerst in die innere, dann in die äußere Zone nahe am unteren Rand."

„Zuerst verbrennt der Kohlenstoff und es tritt Leuchten der Flamme, gleich darauf aber die charakteristische Grün- bzw. Blaufärbung ein. Bei der außerordentlichen Empfindlichkeit der Reaktion genügen die geringsten Mengen Substanz, um die Halogene mit Sicherheit darin nachweisen zu lassen, und an der kürzeren oder längeren Dauer der Flammenfärbung hat man einen ungefähren Maßstab für die Menge des vorhandenen Halogens.

---

537 *Zenghelis*, Fr. **62** (1923) 155.

538 S. 126.

539 Fr. **56** (1917) 10.

540 *Hans Meyer*, O. A. 249. *Piccard* u. *de Montmollin*, Helv. Chim. Acta VI (1923) 1020.

Vor jedem Versuch muß man sich von der Reinheit des anzuwendenden Kupferoxyds überzeugen. Ist es nämlich mehrfach benutzt worden, so bilden sich schwerflüchtige Oxychloride usw. und das Kupferoxyd gibt sodann schon beim bloßen Befeuchten mit Wasser jedesmal eine Flammenfärbung. Man benetzt in diesem Fall das Öhr mit Alkohol und glüht es erst in der leuchtenden, dann in der Oxydationsflamme aus.

Die Reaktion ist unbedingt verläßlich und gelingt bei allen Körperklassen organischer Substanzen.

Nach Nölting und Trautmann[541] sind allerdings auch einzelne halogenfreie Körper imstande, mit Kupferoxyd in die Flamme gebracht, diese grün zu färben." Als solche Substanzen werden einige Oxychinoline angeführt.

„Nach Milrath[542] zeigen auch Harnstoff, Sulfoharnstoff und einige in α-Stellung substituierte Pyridinderivate die Beilsteinsche Reaktion, die hier offenbar von der Bildung von Cyankupfer, das die Flamme intensiv grün färbt, herrührt.

Erlenmeyer und Hilgendorff[543] geben auch an, daß chlorfreies Kupfercarbonat, das ja beim Erhitzen mancher organischer Substanzen leicht entstehen kann, Grünfärbung veranlasse. Im allgemeinen ist aber keine Gefahr einer Täuschung vorhanden."[544]

§ 54. Grundlagen der quantitativen, organischen Mikroanalyse.

Die folgenden Zeilen enthalten keine Anleitung zur Ausführung organischer Elementaranalysen, sondern nur Andeutungen, die deren Grundlagen und Entwicklung betreffen[545], soweit sie für denjenigen Interesse haben könnten, der nur eine ganz allgemeine Orientierung anstrebt. Wer sich mit dem Gebiet praktisch beschäftigen will, wird selbstverständlich das Preglsche Buch[529] zu Rate ziehen.

a) Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff nach Pregl befolgt zwar das ursprüngliche Prinzip der Verbrennung im Schiffchen mittels Kupferoxyd, erfordert aber eine große Zahl besonderer Vorsichtsmaßregeln, die beim Makroverfahren nicht in Betracht kommen. Beispielsweise müssen neue Kautschukschläuche einem künstlichen Alterungsverfahren unterworfen werden. — Die Beschickung des Verbrennungsrohres, das etwa 40 cm lang und 9 mm weit ist, besteht aus einer „Universalfüllung", d. h. sie ist so beschaffen, daß auch stickstoff-, halogen- und schwefelhaltige Verbindungen verbrannt werden können. Die betreffenden Füllmaterialien sind der Reihe nach: Silberwolle — Bleisuperoxyd — Asbest * — Tressensilber — Kupferoxyd + Bleichromat — Tressensilber. An passenden Stellen sind kleine Asbestpfropfen eingeschaltet. Durch besondere Einrichtungen, Druckregler, Bremspfropf (vgl. oben *) und eine Mariottesche Flasche, wird bewirkt, daß in den Absorptionsapparaten ein schwacher Unterdruck besteht. Der mit der „Granate" umgebene vordere Teil des Rohrs wird durch sie auf 170—180° C erhitzt. Die Absorptionsapparate, Chlorcalciumrohr und Kali- (bzw. Natronkalk-) Rohr, sind aus sehr dünnwandigem Glas verfertigt. Ihre Enden sind mit

---

[541] B. 23 (1890) 3664. — Benzoat, Formiat: Kunz-Krause, Ap.-Ztg. 30 (1915) 141.

[542] Ch. Z. 33 (1909) 1249.

[543] B. 43 (1910) 956.

[544] Vgl. Praktikum S. 127.

[545] Sie sind im wesentlichen meinem Referat [Die Naturwissenschaften IV (1916) S. 629] entnommen, doch wurde der heutige Stand der Methoden tunlichst berücksichtigt.

capillaren Stielen und mit Erweiterungen versehen, die eine wichtige Rolle bei der Erzielung der Gewichtskonstanz spielen. Die feste Substanz befindet sich in einem Platinschiffchen, die Verbrennung wird im Sauerstoffstrom vorgenommen. Bei der Verbrennung von Flüssigkeiten ist eine besondere, einfache Vorrichtung zum Abwägen notwendig. Die eigentliche Verbrennung dauert nur 20—25 Minuten. Die erforderliche Substanzmenge beträgt 3—5 mg.

b) Stickstoffbestimmungen sind sowohl nach dem Prinzip der Dumasschen, wie nach dem der Kjeldahlschen Methode möglich.

α) Beim Dumasschen Verfahren benutzt Pregl ein Verbrennungsrohr aus Hartglas von 8—9 mm Durchmesser und 40 cm Länge. Es ist an einem Ende zu einer Capillare ausgezogen, an die das „Mikroazotometer" angeschlossen wird. Am anderen Ende tritt die Kohlensäure aus einem Kippschen Apparate ein, in dem unter Anwendung einiger einfacher Kunstgriffe ein möglichst luftfreies Gas erzeugt wird. Das Mikroazotometer ist dem Schiffschen Auffangapparat nachgebildet, es faßt 1,2 bis 1,5 cm^3, gestattet 0,01 cm^3 abzulesen und 0,001 cm^3 zu schätzen. Eine Bestimmung erfordert je nach dem Stickstoffgehalt der Substanz 2—4 mg. Versuchsdauer 20—25 Minuten.

β) Stickstoffbestimmungen nach einem Mikro-Kjeldahl-Verfahren hat zuerst F. Pilch (in meinem Institut) ausgeführt[547], da das Preglsche Verfahren etwas einfacher ist, soll es allein besprochen werden. Pregl erhitzt die Substanz (3—5 mg) mit 1 cm^3 Schwefelsäure unter Zusatz von Kalium- und Kupfersulfat in einer birnförmig erweiterten Hartglasproberöhre, aus der auch das Abdestillieren des Ammoniaks (im Dampfstrom) vorgenommen wird. Als Maßflüssigkeiten dienen $^1/_{70}$ normale Lösungen von Säure und Lauge, die von vornherein eine kleine Menge des Indikators (Methylrot) enthalten[548]. Die Buretten fassen 10 cm^3 und sind in $^1/_{20}$ cm^3 geteilt. — (Mikro-Kjeldahl-Verfahren haben auch Ivar Bang u. a. angegeben[549].)

γ) Zu physiologisch-chemischen Zwecken werden vielfach colorimetrische Methoden angewandt, einige einschlägige Andeutungen folgen unten bei Harnstoff, § 63.

c) Bestimmung von Halogen und Schwefel. Die ersten Bestimmungen dieser Art führte ich gemeinsam mit J. Donau aus[550], dabei wurde die Substanz nach dem Verfahren von Carius oxydiert. Auch Pregl wandte dieses Prinzip ursprünglich an[551], ging aber dann zu einem neuen Weg über[552]. Hierbei befindet sich die Substanz in einem Schiffchen, das in einem Verbrennungsrohr liegt. Die Verbrennung erfolgt im Sauerstoffstrom unter Verwendung eines „Platinsterns" als katalytischen Mittels. Das freigewordene Halogen wird mittels einer etwas Sulfit enthaltenden Sodalösung im kalten Teil des Rohrs absorbiert, diese Lösung ist zu dem Zweck auf Porzellanschrot verteilt. Nach der Verbrennung wird das Chlorion aus der mit Säure übersättigten und mit Perhydrol versetzten Sodalösung mittels Silbernitrat gefällt und das Halogensilber mittels des Filterröhrchens gesammelt. Substanzmenge 2—5 mg, bei Jodbestimmungen 5—10 mg.

Bei der Schwefelbestimmung wird ähnlich verfahren[553], das Porzellanschrot ist aber in diesem Falle bloß mit Perhydrol benetzt. Die entstandene Schwefelsäure titriert man bei Abwesenheit von Halogen und Stickstoff unmittelbar nach der Zerstörung des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds, sonst muß mittels Chlorbarium gefällt werden.

d) Wir bemerken schließlich, daß Pregl auch Vorschriften für die Ermittlung von Phosphor, Arsen[554] und von Metallen ausgearbeitet hat[555].

---

547 M. 32 (1911) 21. Erste Auflage dieses Buches S. 10 u. 124.
548 Titrierverfahren auszugsweise abgedruckt im Praktikum S. 75.
549 Bang, Mikromethoden z. Blutuntersuchung S. 14. München 1922.
550 M. 30 (1909) 745. 551 Abderhalden l. c. 1350. 552 O. A. 122.
553 O. A. 140. 554 O. A. 151. 555 O. A. 160.

Endlich besteht noch die Möglichkeit der Bestimmung von Methoxyl usw [556] sowie die des Molekulargewichts nach der Siedemethode[557]

Bemerkt sei schließlich, daß die quantitative, organische Mikroanalyse auch zu technischen Zwecken (z B Analyse von Kohlen und bitum Schiefer usw) empfohlen wurde[558]

Spezielle Reaktionen.

1 Klasse: Methanderivate.

§ 55. Kohlenwasserstoffe und deren Halogenderivate.

Spezielle mikrochemische Reaktionen sind kaum bekannt, es genuge der Hinweis auf die große Bestandigkeit der Paraffine gegenuber Lauge, konz Schwefelsaure und Permanganat, ferner der Hinweis darauf, daß die flussigen Paraffine Jod mit violettroter Farbe losen — Kunstliches und naturliches russisches Vaselin konnen im Polarisationsmikroskop unterschieden werden[559] Bei den Olefinen kann das Reagens von Deniges Anwendung finden Es wird durch Zusammenbringen von 5 g Quecksilberoxyd, 20 cm³ konz Schwefelsaure und 100 cm³ Wasser bereitet und gibt beim Erwarmen, oft auch in der Kalte, mit Olefinen — Athylen ausgenommen — und mit tertiaren Alkoholen eine hellgelbe bis rotliche Fallung Bei Amylen (und Trimethylcarbinol) ist sie hellgelb Fur die Mikroanalyse durfte sich u a Osmiumsaure eignen[560], die z B mit Amylen kraftig reagiert, mit gesattigten Kohlenwasserstoffen, z B Petrolather, hingegen unverandert bleibt Von den Halogensubstitutionsprodukten erwahnen wir das Jodoform, das aus Alkohol in den charakteristischen Krystallen ausfallt, welche sogleich erwahnt werden sollen[561]

§ 56. Einwertige Alkohole und ihre Derivate.

1 Methylalkohol gibt beim Erwarmen mit amorphem Bebeerin in kurzer Zeit prismatische Stabchen des krystallisierten Praparats Die Reaktion gelingt auch bei Gegenwart von 50% Athylalkohol[562], ob sie charakteristisch ist, muß ich mangels eigener Erfahrung dahingestellt sein lassen

2 Athylalkohol. Die Jodoformreaktion wird im Spitzröhrchen ausgefuhrt Man versetzt die Probe mit Kalilauge, er-

---

556 O A 178 557 O A 194

558 Strebinger, Osterr Ch-Z **22** (1919) 67, Benedetti-Pichler, Fr **61** (1922) 319, Gault u Nicloux, C 1924, II, 1875, Dolch u Strebinger, Mch II (1924) 94 Gesell u Dittmar, C 1926, I, 183 — Uber Schwefelbestimmung im Leuchtgas s Mylius u Huttner, B **49** (1916) 1428 — Uber Best d Schwefels als Benzidinsulfat s Drummond sowie Zimmerlund und Svanberg, C 1916, II, 1190 u 1922, IV, 1094 Uber Jodbestimmung nach v Cholnoky s C 1924, II, 1721

559 L Gurewitsch, Wissensch Grundl d Erdolverarbeitung, Berlin 1924 Auch auf die starke Fluoreszenz des Vaselins im UV-Licht sei aufmerksam gemacht

560 Vgl Neubauer, Z angew Ch **15** (1902) 1036 oder Ch Z **26** (1902) 944 Eine ausfuhrlichere Mitteilung scheint nicht erschienen zu sein

561 Uber Best von Chloroform s M Nicloux, C 1925, I, 734

562 M Scholtz, Arch d Pharm **250** (1912) 684, zit nach Rosenthaler, l c 62, wo auch S 63 ff z B uber den Nachweis von Methylalkohol in Trinkbranntwein nachzulesen ist Uber Bestimmung von Methylalkohol s Bildsten, Biochem Z **146** (1924) 361, C 1924, II, 353

wärmt, fügt Jod-Jodkalium (1 : 1 : 10) bis zur Gelbfärbung und dann nochmals Lauge bis zum Farbloswerden hinzu Von den Reagenzien bringt man einige Tropfen auf einen Objektträger und überträgt die erforderlichen kleinen Mengen mit dem Rührhäkchen oder einem sehr dünnen Glasstäbchen in den Probetropfen Mittels schwacher Vergrößerung wird meist nur ein gelblicher Staub zu sehen sein, es ist dann ein starkes Objektiv (Vergr 400—600) anzuwenden Gelbe Sechsecke und andere an Schneesterne erinnernde Formen, Empfindlichkeitsgrenze etwa 10—20 μg Alkohol — Das Arbeiten auf dem Objektträger empfiehlt sich wegen der Flüchtigkeit des Jodoforms nicht, es sei denn, daß man sich mit der Feststellung des Geruchs begnügt, wobei fabelhaft kleine Mengen entdeckt werden können[563] Wir erinnern daran, daß die Reaktion nicht bloß vielen Alkoholen zukommt, sondern auch zahlreichen anderen Verbindungen, z B Aceton, Acetaldehyd, Milchsäure usw [564]

3 Die Erscheinung, daß sich gewisse Alkohole, z B Propyl-, Isopropyl- und Butylalkohol, aus wässerigen Lösungen mittels Chlorcalcium und anderen Salzen abscheiden lassen, kann zu einer Reaktion verwertet werden Der zu prüfende Tropfen wird im Spitzröhrchen mit etwas Salzsäure, ferner mit festem Chlorcalcium und einer Spur Jod versetzt Letzteres verleiht dem abgeschiedenen Tröpfchen eine braune Farbe, wodurch dessen Auffindung erleichtert wird Ist die Lösung trüb, so wird sie natürlich zentrifugiert Prüfung bei ganz schwacher Vergrößerung

4 Die Oxydation des Alkohols zur Carbonsäure geschieht mittels Chromsäure (z B 50 g Kaliumbichromat, 28 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure und 300 cm^3 Wasser, Beckmannsche Mischung), zur Destillation dient z B das Retörtchen, das in Abb 29 S 56 in natürlicher Größe aufgezeichnet ist Handelt es sich um den Nachweis der Essigsäure, so hebt man den in der -Biegung angesammelten Tropfen mittels einer Capillare heraus und bringt ihn (s u) auf dem Objektträger mit Uranylformiat und Natriumformiat zusammen — Über quantitative Alkoholbestimmung siehe z B Ripper und Wohacks sowie Widmarks Arbeiten[564a]

5 Äthylmerkaptan a) Trägt man in die heiße alkoholische Lösung des Mercaptans gelbes Quecksilberoxyd ein, so löst es sich auf, beim Abkühlen krystallisiert das Mercaptid $(C_2H_5S)_2Hg$ aus silberglänzende Blättchen, vorwiegend regelmäßige Sechsecke, Sterne, oft auch rhomboidal umgrenzte Gebilde,

---

[563] Nach M Berthelot z B (C 1904 II 7) $^1/_{100}$ eines Billionstel-Gramms Jodoform Es wäre sehr wünschenswert daß die Versuche von anderer Seite wiederholt werden würden da die Reizschwelle bei verschiedenen Personen eine verschiedene sein könnte # Über Jodoform i Nadeln s C 1911, I, 541 [564] Vgl z B H Meyer O A 474

[564a] C 1917, II, 83, C 1923, II, 987 Ferner W M Fischer und A Schmidt, B **59** (1926) 679

Polarisation kraftig, die Sterne verschwinden beim Drehen zwischen + Nicols auf einmal (nicht strahlenweise), die Ausloschungsrichtung geht bei den Sechsecken einer Kante parallel

Erwarmt man die alkoholische Losung des Mercaptids mit einer Spur Jodoform, so erscheint die von Jackson und Oppenheim[565] beschriebene Verbindung in prachtigen Nadelbuscheln — Auch die Verbindung C_2H_5 S HgCl ist mittels Sublimat leicht in Krystallen (dunne, stark polarisierende Blatter) zu erhalten Man arbeitet am einfachsten im verstopselten Spitzrohrchen oder in einer (zugeschmolzenen) Capillare, die auf dem Wasserbad erhitzt werden

b) Alkalische Mercaptanlosungen geben (allgemeine Reaktion auf Mercaptane)[566] mit Nitroprussidnatrium eine intensive Violettrotfarbung, Isatinschwefelsaure erzeugt prachtige Grunfarbung Fur diese Reaktionen kann man z B auch die Losung des Bleisalzes in Natronlauge verwenden

c) Um Mercaptan neben Schwefelwasserstoff nachzuweisen, benutzt man Papier, das mit Alkaliplumbit und Nitroprussidnatrium getrankt ist man erhalt eine innere, schwarze Zone (H_2S-) und einen violetten Saum (Mercaptan-Wirkung)[567]

6 Athylsulfid bildet mit Brom gelbe Oktaeder der Verbindung $(C_2H_5)_2SBr_2$, ferner zahlreiche Metallderivate, von welchen sich viele zum mikrochemischen Nachweis eignen durften # Uber Allylsulfid vgl z B die Angaben in Schneider-Zimmermann[568]

7 Stickstoffbasen der Alkyle H Behrens gibt u a folgende Gruppenreaktionen[569] an

a) Monamine sowie quartare Basen geben Verbindungen vom Charakter des Magnesium-Ammoniumphosphats und Doppelsalze mit Uranylacetat Diamine bilden derartige Salze nicht, wohl aber solche vom Typus des Natriumammoniumphosphats

b) 10%ige Natriumjodatlosung gibt mit primaren Basen in neutraler Losung krystallinische Verhindungen[570]

c) Ferrocyankalium und Salzsaure liefern Krystallfallungen mit den tertiaren (E Fischersche Reaktion) und quartaren Basen

d) Als weitere Gruppenreagenzien kommen zur Anwendung Platinchlorid fur sich oder gemischt mit Natriumjodid (d h als Wasserstoffplatin- (IV) Jodid), Platinchlorur, Palladiumchlorur, Chloranil

e) Diesen Reaktionen konnen noch einige hinzugefugt werden

α) Die bekannte Isonitrilreaktion, die wegen ihrer Empfindlichkeit den Mikroreaktionen zugerechnet werden darf Sie ist fur primare Amine bekanntlich charakteristisch, nur sei bemerkt, daß auch aromatische Saureamide, wenn auch viel schwacher, die Reaktion geben, selbst an Stasschem Salmiak ist sie angeblich beobachtet worden[571]

---

[565] B 8 (1875) 1032 [566] Neuberg u Nord, B **47** (1914) 2267
[567] Deniges, Compt rend 108 (1889) 350 (Zitiert nach Neuberg u Nord, l c)
[568] Botanische Mikrotechnik, S 194, Jena 1922 [569] Fr **41** (1902) 269
[570] Deniges, Compt rend **171** (1920) 177 C 1920, IV, 456
[571] H Meyer, O A 915 Über die Reakt von Rimini s C 1898, II, 132

β) Weiters erwähnen wir die ebenfalls sehr empfindliche Reaktion, welche auf der Umwandlung der primären Amine in Senföle nach A. W. v. Hofmann[572] und W. Weith[573] beruht. Die alkoholische Lösung des Amins wird mit 1—2 Tropfen Schwefelkohlenstoff versetzt, einige Stunden stehen gelassen und dann auf dem Wasserbad eingedunstet. Den Rückstand (z. B. äthylsulfokarbaminsaures Äthylamin) erwärmt man mit etwas Eisenchlorid, wodurch ein Senföl gebildet wird, das man am Geruch erkennt. Empfindlichkeitsgrenze z. B. 1,5 mg Äthylamin. Ammoniak liefert unter solchen Bedingungen Rhodanammonium bzw. dessen Eisenreaktion.

γ) Gesättigte Kalilauge bewirkt Abscheidung der freien Basen in Tröpfchenform, soweit dies der Siedepunkt gestattet, d. h. (gewöhnliche Temperatur vorausgesetzt) z. B. bei den Äthylaminen. Die überaus zarten Konturen verlangen kleine Blendenöffnung und lassen die Tröpfchen von Luftblasen leicht unterscheiden.

Zur Gruppenscheidung benutzt Behrens vor allem Benzolsulfochlorid[574] und Dinitro-α-naphthol, bei der weiteren Trennung nochmals Platinchlorid.

Besondere Reaktionen. Über die Aminbasen der Fettreihe (u. a. Basen) liegt eine Arbeit von Bolland[575] vor, der die folgenden Angaben entnommen werden.

1. **Methylamin.**

Kaliumwismutjodid gibt orangegelbe, hexagonale Platten und Rosetten, ähnliche Krystalle liefern auch Di- und Trimethylamin, doch fallen sie beim letzteren kleiner aus.
Natriumbromoaurat[576] gelblich- bis dunkelrote Rechtecke und sechsseitige Tafeln von gerader Auslöschung.
Natriumjodoaurat schwarze rechtwinkelige Kreuze und Quadrate.
Platinchlorid gelbe Prismen von gerader Auslöschung.
Natriumbromoplatinat rote, lebhaft polarisierende sechsseitige rhomb. Platten und Prismen, gerade Auslöschung.
Phosphormolybdansäure kleine Rauten, gefranste Täfelchen.
Pikrinsäure lange, gelbe Platten und Rhomboide, gerade Auslöschung, dichroitisch hellgelb-gelb.

2. **Dimethylamin.**

Natriumbromoaurat blutrote lange Stäbchen und Rhomboide bis 500 μ lang, gerade Auslöschung, spitzer Winkel 57°.
Natriumjodoaurat wie Methylamin, aber kleinere Krystalle.
Platinchlorid sechsseitige Platten, Sargdeckel-Xformen, gerade Auslöschung.
Natriumbromoplatinat tiefrote Nadeln.
Phosphormolybdansäure wie Methylamin.
Silicowolframsäure glasglitzernde dicke Platten, kurze Prismen und Rhomboide, spitzer Winkel 71°.

---

[572] B. **3** (1870) 768, **8** (1875) 107. [573] Daselbst **8** (1875) 461.
[574] Über optisches Verhalten einiger hierher gehörenden Verbindungen s. Vorländer u. Nolte, B. **46** (1913) 3212.
[575] M. **29** (1908) 965. Vgl. auch z. B. Rasik Lal Datta, C. 1913, I, 2021.
[576] Mischung von Natriumbromid und Goldchlorid, analog ist „Natriumjodoaurat" eine Mischung von Natriumjodid und Goldchlorid usw.

Pikrinsäure: langgestreckte gelbe Tafeln.
Chloranil, in fester Form in die Lösung der freien Base gebracht, liefert teils sehr dünne, teils dickere Nadeln.

3. **Trimethylamin.**

Natriumbromoaurat: purpurrote Nadeln, oft dreistrahlige Sterne bildend, manchmal Tafeln und Blätter.
Natriumbromoplatinat: feiner roter Niederschlag, teilweise Krystalle, den vorigen ähnlich.
Phosphormolybdän- und Silicowolframsäure geben meist undeutlich krystallinische Fällungen.
Pikrinsäure: Nadeln und Prismen.

Nach Woodward und Alsberg[577] kann Trimethyl- (und Triäthyl-) Amin in Gegenwart von Ammoniak und der entsprechenden primären und sekundären Base mittels Mayerschem Reagens (45 g HgJ_2 und 33 g KJ in 100 cm^3) nachgewiesen werden, da es in verdünnten, sauren Lösungen Niederschläge gibt. Der Versuch gelingt mit 0,5 mg salzsaurem Trimethylamin, indem man zur Lösung einige Tropfen Reagens hinzufügt und mit einer Mischung von Chloroform und Essigäther (1 : 1) schüttelt. Verdampft man den so erhaltenen Auszug, so zeigt der Rückstand die gelbe Trimethylaminverbindung neben dem roten Jodquecksilber.

Jodjodkalium gibt nach Denigès[578] mikroskopische dunkle Oktaeder, Sterne, Tafeln. Lösung schwach sauer. Kratzen!

4. **Äthylamin.**

Kaliumwismutjodid: Stäbchen, Sechsecke, Rhomben; Diäthylamin gibt eine ähnliche Reaktion.
Goldchlorid: gelbe dichroitische Nadeln (hellgelb-gelb).
Natriumbromoaurat: rote Nadeln und Rhomben, gerade Auslöschung, spitzer Winkel 63°.
Pikrinsäure: große, gelbe, flache Sechsecke und Rhomboide.

5. **Diäthylamin.**

Natriumbromoaurat: lange, dünne, gelbbraune Prismen.
Pikrolonsäure (in alkoholischer Lösung) erst gelbgrüner Niederschlag, dann fluoreszierende[579] Nadeln und Prismen.

6. **Triäthylamin.**

Kaliumwismutjodid: erst Tropfen, dann Nadelsterne.
Goldchlorid: gelbe Rechtecke mit gerader Auslöschung.
Natriumbromoaurat: teils nicht krystallinischer Niederschlag, teils rechteckige Formen wie vorhin.
Ferrocyankalium: rechteckige und schiefwinklige Platten, Prismen, gerade Auslöschung.
Pikrinsäure: gelbe Nadelsterne.
Vgl. übrigens Trimethylamin.

§ 57. Aldehyde und Ketone.

H. Behrens[580] benutzt vor allem Phenylhydrazin[581] und p-Nitrophenylhydrazin als allgemeine Reagenzien. Diese beiden

---

[577] C. 1921, IV, 319. Orig. Journ. Biol. Chem. **46** (1921) 1. Vgl. Rosenthaler, 520. [578] Fr. **51** (1912) 314.

[579] Mir ist es bisher nicht möglich gewesen, die Fluorescenz am mikroskopischen Präparat wahrzunehmen. Ich würde eine Prüfung mit UV-Licht empfehlen. #

[580] Chem.-Ztg. **1902**, 1125, 1152; **1903**, 1105; C. **1903**, I, 94; **1903**, II, 1471.

Stoffe gelangen als salzsaure Verbindungen zur Anwendung, beim ersteren ist Natriumacetat zuzufugen, beim letzteren nicht Paranitrophenylhydrazin kann auch als Base verwendet werden, man arbeitet dann in alkoholischer bzw essigsaurer Losung[582] Zur Prufung auf das Reduktionsvermogen, welches bekanntlich nur den Aldehyden zukommt, verwendet man entweder ammoniakalische Silberlosung, der eine Spur Natronlauge zugesetzt worden ist, oder erwarmt mit einer Mischung von Chinolin, Salzsäure und Ferricyankalium, welche im gegebenen Fall Quadrate, Rechtecke und Rauten von ferrocyanwasserstoffsaurem Chinolin abscheidet Weiter ist Urethan ein Mittel, um Aldehyde von Ketonen zu unterscheiden, nur die ersteren bilden leicht Kondensationsprodukte Zur Ausfuhrung ist zu bemerken, daß Urethan in fester Form, der Aldehyd in moglichst konzentrierter Losung angewendet und daß konzentrierte Salzsaure hinzugefugt werden soll Nachdem das Gemisch eine Weile sich selbst uberlassen war, setzt man Wasser zu, worauf das Kondensationsprodukt ausfallt

Uber die wunderschone Methonreaktion vgl die Abhandlung D Vorlanders[582a]

Von den vielen auf kleine Substanzmengen anwendbaren Makroreaktionen erwahnen wir die folgenden[583]

a) Wird eine verdunnte, z B 1%ige wasserige oder alkoholische Losung eines salzsauren Metadiamins mit der wasserigen oder alkoholischen Losung eines Aldehyds oder Ketons versetzt so entsteht eine intensiv grune Fluorescenz, die nach etwa 2 Stunden ihren Hohepunkt erreicht Gemischte Ketone und Ketonsauren geben die Reaktion nicht Auf Alkalizusatz verschwindet die Fluorescenz etwas Saure stellt sie wieder her Es wird im allgemeinen empfohlen die Reaktion wenn moglich in wasseriger Losung auszufuhren Fur das Arbeiten im kleinen Maßstabe habe ich mit alkoholischen Losungen bessere Erfahrungen gemacht Nach dem Mischen erwarmt man einen Augenblick die Kontrollprobe (salzsaueres m-Phenylendiamin in Alkohol) wird in der Regel auch eine schwache Fluorescenz aufweisen, daher Vorsicht!

b) Reaktion der Aldehyde mit fuchsinschwefeliger Saure man versetzt eine verdunnte (0 025%) Fuchsinlosung mit so viel schwefeliger Saure bis eben Entfarbung eintritt und benutzt diese Losung (welche haltbar ist) als Reagens Aldehyde farben es violett bis rot Noch empfindlicher ist

c) die Reaktion von E Fischer und Penzoldt Man lost reine Diazobenzolsulfosaure in 60 T kalten Wassers und wenig Lauge fugt die mit verdunntem Alkali vermischte Substanz und einige Kornchen Natriumamalgam zu und laßt ruhig stehen Bei Anwesenheit eines Aldehyds zeigt sich nach 10—20 Minuten eine rotviolette Farbung

d) In vielen Fallen leistet Semicarbazid gute Dienste auch substituierte Semicarbazide durften sich bewahren doch scheint die Mikrochemie davon kaum Anwendung gemacht zu haben[584] (#)

e) van Eck[585] benutzt Benzidin in eisessigsaurer Losung als Reagens bzw damit getranktes Papier orange bis rote Reaktionsprodukte

---

[581] Vgl hierzu namentlich Emil Fischer B 17 (1884) 572

[582] H Meyer, O A 791 [582a] B 58 (1925) 2656

[583] H Meyer, O A 823 ff

[584] Vgl etwa Fr 58 (1919) 291 oder C 1915 I 1318 1342

[585] C 1924, I, 434

Von speziellen Reaktionen bringen wir folgende kleine Auswahl

1 Formaldehyd[586] kann a) in Hexamethylentetramin (Urotropin) ubergefuhrt werden man setzt einen Uberschuß von Ammoniak, hernach Ferrocyankalium und Salzsaure zu, worauf rhomboidale und sechsseitige Tafelchen der Ferrocyanwasserstoffverbindung entstehen Ein Uberschuß von Salzsaure ist zu vermeiden, sonst bilden sich die großen Rauten des chlorwasserstoffsauren Salzes Quecksilberchloridlosung erzeugt einen regular krystallisierenden Niederschlag (auch drei- und mehrstrahlige Sterne) Kaliumquecksilberjodid liefert hexagonale, hellgelbe Sterne[587] Das Perchlorat[588] bildet quadratische Krystalle, die sich bald in Kreuze verwandeln Am schonsten aus der Losung in Glycerin Empfindlichkeit 1 μg Schmelzpunkt 181,5° Nach C van Zijp (Zitat[480]) ist Jodjodkalium (1 1 100) ein empfindliches Reagens, das 0,3 μg Urotropin nachzuweisen gestattet[588a]

b) V Grafe gibt folgende Reaktion als charakteristisch fur Formaldehyd an man laßt die (wasserige oder alkoholische) Losung zu einer Auflosung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsaure fließen Wasserige Losungen bewirken zuerst eine Fallung von Diphenylamin, hierauf entsteht ein smaragdgruner Ring Alkoholische Losungen erzeugen nur die grune Farbung Bei starker Verdunnung ist außerdem gelbgrune Fluorescenz zu sehen Die Farbung ist stabil, meist im Gegensatz zu der, welche andere Aldehyde hervorbringen (Acetaldehyd rot, Propion-, Isobutyraldehyd gelbgrun, dann rot, Benzaldehyd, Vanillin purpurrot) Die Reaktion erfordert eine etwas erhohte Temperatur, sie stellt sich in der Proberohre von selbst ein, beim Arbeiten auf dem Objekttrager muß erwarmt werden[589]

2 Acetaldehyd a) Uberfuhrung in Chinaldin nach Behrens[590] Man destilliert nach Zusatz von Schwefelsaure ein Viertel der zu untersuchenden Flussigkeit ab und schuttelt das Destillat nach dem Ansauren mit Essigsaure mit einem Tropfen Anilin Bei Gegenwart von Acetaldehyd trubt sich die Mischung bald, nach einer Weile wird mit Petrolather ausgeschuttelt, der Verdunstungsruckstand dieser Ausschuttlung im vierfachen Volumen konzentrierter Salzsaure gelost, diese Losung eine Stunde sieden gelassen und danach eingedampft (A) Man lost das evtl entstandene Chinaldin in einem Tropfen Wasser und teilt in 2 Teile den einen pruft man mit Ferrocyankalium und Salzsaure, den anderen mit Platinchlorid Dieser scheidet rotlichgelbe schiefwinkelige Stabchen und Rosetten (auch lange Nadelbuschel) ab, jener bildet lichtgelbe Kuboide Die Reaktion ist auch bei Gegenwart von Formaldehyd brauchbar, nur enthalt dann der Ruckstand A einen rotgelben amorphen Farbstoff

---

586 Romijn, Fr 36 (1897) 44, Behrens l c
587 S auch Rosenthaler, 128
588 V Cordier, M 43 (1922) 525
588a Uber Urotropin als mikrochemisches Reagens s Vivario u Wagenaar, C 1917, II, 244, Fr 58 (1919) 228, 67 (1925) 298
589 Z f w Mikroskopie, XXIII, 369 590 l c

b) Man versetzt mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat und engt die Probe stark ein; es entstehen die farblosen Rhomboide und Linsen der bekannten kondensierten Verbindung, welche stark polarisieren und einen Auslöschungswinkel von 33° besitzen. Formaldehyd liefert bei gleicher Behandlung eine gelatinose Masse, welche aus feinen Nadeln besteht (Behrens).

Para- und Metaldehyd werden durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure in gewöhnlichen Aldehyd übergeführt.

3. Chloralhydrat[591]. a) Salzsaures Phenylhydrazin und Natriumacetat liefern ein charakteristisches Kondensationsprodukt, welches in farblosen Nadeln krystallisiert. Sie besitzen gerade Auslöschung und positiven Charakter der Doppelbrechung. Nach einiger Zeit färben sie sich gelb bis braun.

b) Gelbes Schwefelammon trübt die Lösung von Chloralhydrat, die Trübung ist zuerst weiß, später rosa; beim Eindampfen der Probe entstehen rote Tröpfchen, in Alkohol löslich.

c) Mittels wenig konzentrierter Lauge kann die Spaltung in Chloroform und Ameisensäure in der Kälte durchgeführt werden. Ersteres bildet Tröpfchen, die man nach dem Neutralisieren bei Zusatz von einer Spur Jod leicht als solche erkennt. Soll die Ameisensäure nachgewiesen werden, so dampfe man unter Vermeidung eines Überschusses von Ätzalkali ab und prüfe den in wenig Wasser gelösten Rückstand mittels Ceronitrat, wie unten angegeben.

d) Konzentrierte Schwefelsäure bildet Chloral, das sich in Tröpfchen abscheidet; sie lösen Jod mit brauner Farbe und verschwinden bei Zusatz von Wasser. Sehr empfindlich und wohl auch charakteristisch.

4. Akrolein. a) Anilin liefert einen gelbbraunen amorphen Niederschlag.

b) Salzsaures p-Nitrophenylhydrazin liefert orangefarbige charakteristische Sternchen. Das Reagens ist in Wasser zu lösen, die Lösung nötigenfalls mittels einer Spur Essigsäure zu klären[592].

5. Aceton[593]. a) Chlorcalcium in Substanz bewirkt Abscheidung aus der wässerigen Lösung.

b) Salzsaures Semicarbazid und Kaliumacetat geben bei richtiger Dosierung das krystallisierte Semicarbazid[594].

c) Jodoformreaktion, vgl. S. 202.

d) o-Nitrobenzaldehyd und Lauge bilden blaue Flocken von Indigo.

e) Salzsaures p-Nitrophenylhydrazin reagiert unter Bildung von schief abgeschnittenen Stäbchen; Acetaldehyd gibt eine ganz ähnliche Reaktion.

---

591 Für Reakt. a—c vgl. Behrens-Kley, O. A. 69.
592 Behrens, Chem.-Z. 1903, 1105. Vgl. Glycerin, S. 59.
593 Daselbst 1902, 1152, über die Reaktion von Rimini s. C. 1898 II 132.
594 S. z. B. Rupe, Experimentieren (Braunschweig 1909) S. 61.

f) Zahlreiche quantitative Methoden sind zu klinischen Zwecken ausgearbeitet worden. Obschon diese Art von Methoden außerhalb des Rahmens des Buches liegt, sei folgendes erwähnt: Das Aceton kann entweder frei im Harn enthalten sein oder beim Erwärmen z. B. mit Salzsäure durch Spaltung von β-Oxybuttersäure entstehen. Ersteres erhält man z. B. beim Luftdurchleiten des mit Oxalsäure angesäuerten Harns. Im einen wie im anderen Falle ergibt sich eine Acetonlösung, deren Gehalt z. B. durch Überführung in Jodoform ermittelt werden kann.[595]

§ 58. Einbasische Fettsäuren.

1. Ameisensäure. a) Charakteristisch ist das Cerosalz[596]: man versetzt die Lösung mit Ceronitrat, evtl. unter Zusatz von Magnesiumacetat, wenn freie Säure zugegen ist, und läßt eindunsten. (Freie wässerige Ameisensäure wird am besten mit überschüssiger Magnesia im Spitzröhrchen erwärmt und dann zentrifugiert.) Es entstehen farblose Aggregate, die wie Pentagondodekaeder aussehen und zwischen gekreuzten Nicols ein Polarisationskreuz zeigen. Öfter erhält man Kugeln, die dasselbe optische Verhalten aufweisen.

b) Zur weiteren Identifizierung wird man etwa noch das Silber- und das Bleisalz benutzen; ersteres krystallisiert aus neutraler oder schwachsaurer Lösung und bildet graue zerfaserte Tafeln und Sterne mit zartem Umriß, welche sich in kurzer Zeit schwärzen.[596]

c) Wieland[597] benutzt das Bariumsalz.

d) Czapek weist Ameisensäure mittels Sublimat nach: man erwärmt auf 70—80° und erhält Kryställchen von Kalomel.[598]

e) Über quantitative Mikrobestimmung der Ameisensäure siehe Fr. Wohacks Arbeit.[599]

2. Essigsäure. a) In vielen Fällen wird man die bekannte Kakodylreaktion einer speziell mikrochemischen Reaktion vorziehen.

b) Zur Überführung in Natriumuranylacetat dient eine Mischung von Uranylformiat und Natriumformiat, welche beim Zusammenbringen mit Acetaten die bekannten Tetraeder (S. 176) liefert. Anstatt der eben erwähnten Mischung kann auch Natriumuranylpropionat angewendet werden. Ammonsalze oder Buttersäure beeinträchtigen die Sicherheit der im übrigen sehr verläßlichen Reaktion (Behrens-Kley).[600]

c) Kupferacetat bildet Rauten mit kräftigem Pleochroismus von blau nach gelbgrün.[601]

---

[595] S. z. B. Pincussen, Mikromethodik (Leipzig 1923). Ferner z. B. (Autornamen weggelassen) C. 1907, II, 431; 1914, I, 821; 1917, II, 708; 1919, II, 549; 1919, IV, 1033; 1920, II, 753; 1922, II, 732; 1922, IV, 352, 822, 1160; 1923, II, 949; IV, 138; 1924, I, 1839; Hoppe-Seyler-Thierfelder, 847.

[596] Haushofer, 46. Behrens-Kley, O. A. 311 ff.

[597] B. 45 (1912) 683. [598] Richters Referat S. 212.

[599] Z. f. Unters. d. Nahrungs- und Genußmittel 42 (1921) 290; C. 1922, II, 754; Elser, C. 1924, I, 1945.

[600] l. c. Über Darstellung von Uranylformiat s. Praktikum S. 135. Über die Reaktion selbst s. a. Barlot und Brenet, C. 1922, II, 1155.

[601] Groth, Chem. Krystallogr. III, 66.

d) Das Silbersalz bildet hauptsachlich langgestreckte Sechsecke, die sich in etwa 100 T Wasser losen und gerade Ausloschung zeigen Auch andere Formen und Aggregate kommen vor[602]

3 Propionsaure Behrens[603] gibt das Bariumsalz als besonders charakteristisch an, man erhalt es nach Zusatz von Bariumacetat zu der zu prufenden Losung, z B dem Calciumsalz, in Form oktaederahnlicher Krystalle, die lebhaft polarisieren, nach den Achsen ausloschen und einen spitzen Winkel von 62° besitzen[604] Das Kupfersalz ahnelt dem Acetat, ist aber weniger dichroitisch[605]

4 n-Buttersaure Beim Zusammenbringen von Kupfer- oder Silbernitrat mit buttersaurem Calcium erhalt man nach Behrens-Kley[606] entweder flockige Fallungen oder (bei hoherer Temperatur) olige Tropfen Das Kupfersalz krystallisiert langsam spontan, schneller auf Zusatz von Alkohol in gestreckten Sechsecken, die entweder einen Endwinkel von 90° oder einen solchen von 115° aufweisen Im ersten Fall ist der Ausloschungswinkel 40°, im letzten 16° Auch Rauten mit einem spitzen Winkel von 65°, Zwillingen und anderen Formen kann man begegnen Das Silbersalz bildet ziemlich charakteristische Nadeln, auch monokline Prismen[607]

5 Isovaleriansaure bildet ein charakteristisches Kupfersalz, welches z B aus freier Saure und Kupferacetat erhalten werden kann Die Abscheidung erfolgt unter ahnlichen Umstanden wie beim buttersauren Salz, die Krystalle sind dunkelgrun, nicht dichroitisch, teils sechsseitige Scheiben, teils rechteckige Tafelchen und Prismen, auch Zwillinge und Kugeln Sie erscheinen auch bei Gegenwart von Buttersaure (Behrens) Das Salz ist sublimierbar, in kleiner Menge von Objekttrager zu Objekttrager Als Sublimat erhalt man erst einen unscheinbaren Staub, spater entstehen daraus zumal beim Anhauchen, grune Kugelchen und Sterne Sublimiert man im Vakuum (Spitzrohrchen oder ausgezogenes Rohrchen) so findet anscheinend keine nennenswerte Zersetzung statt und es gelingt, großere Krystalle zu erhalten[608]

Das Zinksalz bildet dunne, schwach polarisierende schiefwinkelige Tafelchen, meist zu Scheiben und Kugeln verwachsen (Behrens)

Sollen diese Fettsauren getrennt werden so versetzt man das Gemisch mit Soda bis zur schwach sauren Reaktion und destilliert uber freiem Flammchen aus der kleinen Retorte (Seite 56) Zunachst geht

---

[602] Abbildung Haushofer 77

[603] l c S 317

[604] Genaue krystallogr Angaben von Zepharovich Wiener Akad-Ber 77, II, 614 (1878)

[605] Groth, Chem Krystallogr III, 205

[606] l c S 318

[607] Beilsteins Handbuch, Raupenstrauch M 6 (1885) 588

[608] Vgl Meyer, O A 342

Valeriansäure über, wird dann Schwefelsäure oder Phosphorsäure in kleinen Anteilen durch den Tubus zugefügt, so folgen nach und nach die Säuren mit kleinerem Molekulargewicht[609]. Zur erfolgreichen Trennung sind etwa 30 mg Gemisch erforderlich.

Für Palmitin- und Stearinsäure scheinen bisher keine mikrochemischen Reaktionen bekannt zu sein, ebensowenig für die Säuren der Ölsäurereihe. Die Darstellung von Elaidinsäure gelingt mit sehr kleinen Mengen, wenn man ein Tröpfchen Ölsäure den Dämpfen aussetzt, die sich aus einem Gemisch von Nitrit und konz. Salpetersäure entwickeln. Die Eigenschaft fettsaurer (und anderer) Salze, krystallinisch-flüssige Phasen zu bilden, kann nach D. Vorländer und R. Walter mikroanalytisch verwertet werden[609a]. — Noch sei hinzugefügt, daß Verseifungsversuche mit Fetten öfters unter dem Mikroskop ausgeführt worden sind. Molisch[610] benutzt ein Gemisch von konz. Kalilauge und Ammoniak. L. Rosenthaler[611] verwendet als Reagenzien höchstkonzentrierte weingeistige Kali- und Natronlauge, die folgendermaßen dargestellt werden: Die Stangen des Hydroxyds werden zur Entfernung anhängenden Carbonats mit wenig Wasser abgespült, dann zwecks möglichster Entfernung der wässerigen Flüssigkeit mit absolutem Alkohol abgewaschen. Zuletzt wird von diesem so viel dazugegeben, daß ein Teil des Hydroxyds ungelöst bleibt. Vom Ungelösten kann man abgießen. Die bei der Aufbewahrung allmählich eintretende Braunfärbung stört die Verwendung nur, wenn die Flüssigkeiten sehr dunkel werden.

Zur Untersuchung der Öle bringt man mit Hilfe einer Nadel ein Tröpfchen (höchstens 2 mg) auf einen Objektträger, bringt mit dem Glasstab einen Tropfen der Lauge dazu und bedeckt, um die Bildung von Carbonat möglichst zu vermeiden, sofort mit einem Deckglas. Von festen oder halbfesten Fetten bringt man eine entsprechende Menge auf den Objektträger, erwärmt auf einem Sparflämmchen zum Schmelzen und verfährt weiter wie oben. Stärkeres Erhitzen oder Umrühren bietet in der Regel keine besonderen Vorteile. Beispielsweise gibt Olivenöl mit Kalilauge sehr zahlreiche, das ganze Präparat dicht erfüllende Nädelchen und Stäbchen, die teils vereinzelt bleiben, teils kleinere oder größere Aggregate bilden. Über weitere Reaktionen der botan. Mikrochemie vgl. Schneider-Zimmermanns Mikrotechnik[613]. — Mittels des Polarisationsmikroskops sind Verfälschungen der Butter leicht zu erkennen[613a].

Über quantitative Bestimmung von Fettsäuren im Blut vgl. die Literatur[612].

§ 59. Mehrwertige Alkohole und ihre Derivate.

1. Cholin[614]. a) In Wasser leicht lösliche, starke Base. Für die folgenden Reaktionen ist das salzsaure Salz zu verwenden.

b) Goldchlorid erzeugt in konzentrierten Lösungen einen gelben Niederschlag, in größerer Entfernung vom Reagens entstehen ziemlich charakteristische Kreuze.

---

[609] Behrens-Kley, O. A. 322, Beilsteins Handb.

[609a] B. 43 (1910), 3120, 59 (1926), 962.

[610] Histochemie d. pflanzl. Genußmittel S. 10 (Jena 1891).

[611] Schweizerische Apotheker-Ztg. 58 (1920) Heft 44, 45, 46. Daselbst zahlreiche Abbildungen.

[612] Hoppe-Seyler-Thierfelder 848, Bang, Mikrometh. d. Bl. U. 38 ff., Luhrig, C. 1922, IV, 327, 849, 1923 II, 759 u. a.

[613] S. 184. — Über den Nachweis v. „trocknendem Öl" in alten Gemälden siehe Wi. Ostwald, B. d. Preuß. Akad. d. W. 1905, I, 167.

[613a] F. M. Litterscheid, Fr. 67 (1925) 229. Eine ältere Mitteilung zum selben Gegenstand s. Chamot, Chem. Microscopy 261.

[614] Bolland, M. 29 (1908) 979.

c) Jodjodkalium erzeugt einen braunen Niederschlag, der in der Regel amorph aussieht.

d) Phosphormolybdänsäure bildet eine gelbe Fällung, in welcher kleine Stäbchen, auch quadratische und sechsseitige Täfelchen zu sehen sind.

e) Sublimat erzeugt säulenförmige Krystalle, welche schiefe Auslöschung (39°) aufweisen.

f) Das Chloroplatinat krystallisiert aus Wasser in monoklinen Formen von dunkeloranger Farbe, aus wässerigem Alkohol dagegen tesseral. Sehr charakteristisch[615]. Löst man das Chloroplatinat in 15%igem Weingeist, filtriert und läßt bei 40° eindunsten, so geht der Rückstand auf Zusatz von Jodjodkalium (2 : 6 : 100) in lange, glatte, dunkelbraune, dichroitische, doppelbrechende Krystalle, vermutlich Cholinperjodid (s. oben) über (Rosenheim[616]).

g) Zersetzung durch Kochen mit konzentrierter Lauge liefert Trimethylamin, das sich durch den Geruch verrät und die Erkennung von 0,5 μg Cholin ermöglicht. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß unser Geruchsorgan gegenüber Trimethylamin sehr bald ermüdet. (Diesen „Geruchsumschlag" zeigen noch viele andere übelriechende Stoffe[615].)

h) α) Schoorl[617] fällt mit Kaliumquecksilberjodid, löst den Niederschlag in Weingeist und läßt langsam krystallisieren, das Cholinquecksilberjodid bildet dann kleine, schwach polarisierende Nadeln, β) mit Kaliumwismutjodid entstehen hexagonale rote Rauten und Stäbchen (wird das Chloroplatinat zu dieser Reaktion benutzt, so erhält man gleichzeitig schwarzes Kaliumjodoplatinat), γ) mit Pikrinsäure erhält man kurze Nadeln, δ) mit Pikrolonsäure kurze, schief abgeschnittene Krystalle.

2. Taurin ist durch seine optischen und krystallographischen Eigenschaften gut gekennzeichnet[618]. Man läßt aus heißem Wasser krystallisieren und erhält schön ausgebildete farblose Prismen, die in ihrem Habitus etwa an Natriumchloroplatinat erinnern. Stumpfer Winkel etwa 129°, schiefe Auslöschung, Neigungswinkel einer Auslöschungsrichtung gegen die Prismenkante meist 8° (nach Behrens 0—45°). Charakter der Doppelbrechung negativ. Vgl. unten das Verhalten zu Ninhydrin (S. 216).

3. Glycerin. Der Nachweis geschieht durch Umwandlung in Akrolein und in Nitroglycerin.

a) Liegt eine wässerige Glycerinlösung vor, so wird sie eingedampft, mit etwas Asbest und Kaliumhydrosulfat versetzt und im Probeföhrchen erhitzt. Das Akrolein ist am Geruch zu erkennen oder dadurch, daß man seine Dämpfe auf einen kleinen

---

615 Kauffmann und Vorländer, B. 43 (1910) 2735.
616 Fr. 46 (1907) 274.
617 Rosenthaler, 527.
618 Groth, Chem. Krystallogr. III, 125.

Tropfen einer klaren Lösung von p-Nitrophenylhydrazin leitet[619] Vgl S 209 und Behrens[620]

b) Glycerin wird mit dem 6fachen Volumen eines eisgekühlten Gemisches von gleichen Raumteilen konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure versetzt, gut gekühlt, durchgemischt (Rührhäkchen) und einige Minuten stehen gelassen, hierauf verdünnt man mit Wasser das Nitroglycerin scheidet sich in Tröpfchen aus, die evtl unter Anwendung der Zentrifuge zu waschen sind Das Waschwasser wird vorsichtig mit einer feinen rundgeschmolzenen Capillare weggenommen und der Rest trocknen gelassen Befindet er sich im Spitzröhrchen, so bringt man ein linsengroßes Stück Chlorcalcium hinein und verschließt mit einem Kork (vgl Abb 80) Nach einigen Stunden kann der klare Tropfen von einer Capillare aufgenommen und durch rasches Erhitzen zur Explosion gebracht werden Bei Anwendung von einigen Milligrammen wird der Versuch gelingen (Schutzglas!)

Abb 80 Trocknen von Nitroglycerin

c) Die quantitative Bestimmung des Glycerins geschieht nach F Wohack, der sich gemeinsam mit Ripper mit der quantitativen Mikroanalyse des Weines beschäftigte[621] Das Prinzip der Methode ist das folgende Glycerin wird durch Kochen mit Jodwasserstoff in Jodallyl verwandelt und dieses in einem Glührohr bei Gegenwart von Sauerstoff unter Abspaltung von Jod zersetzt, das in bekannter Weise titriert werden kann Ein kleiner Teil des Jods erscheint hierbei als Jodwasserstoff, der gleichfalls gemessen werden muß Die Methode bedeutet also wesentlich eine Übertragung des von Klemenc abgeänderten Zeisel-Verfahrens in den kleinen Maßstab

4 Mannit hinterbleibt beim Eindampfen der wässerigen Lösung in säulenförmigen Krystallen und Nadelbüscheln, die in gestaltlicher Beziehung leider wenig Charakteristisches bieten Brechungsindices 1,55 und 1,555[622]

§ 60. Mehrwertige einbasische Säuren und Verwandtes.

1 Glykolsäure[623] a) Das Calciumsalz ist schon von Schreiber[624] zur mikroskopischen Charakteristik benutzt worden, es bildet hauptsächlich Haare und Nadeln, das Kupfersalz bildet mikroskopische grünblaue Prismen[625] ohne Dichroismus, spitzer

[619] Herzog, Mikr Unters d Seide (Berlin 1924) 117
[620] Chem-Ztg 1903, 1105
[621] Ripper u Wohack, Z f d landwirtschaftl Versuchswesen in Österreich 1916, S 372, C 1914, II, 1209, C 1916, II, 696 oder Fr **53** (1914) 305, **55** (1916) 164, **56** (1917) 163
[622] Bolland, M **31** (1910) 387
[623] Krystallogr Angaben Groth, Ann d Chemie **200** (1880) 77
[624] J pr (2) **13** (1876) 440
[625] Heintz, Jahresbericht f Ch 1861, 440

Winkel 73°, starke Polarisation, optischer Charakter negativ, die Ausloschungsrichtung schließt mit der Prismenkante einen Winkel von 26° ein, neigt zur Bildung von ubersattigten Losungen[626] Beide Salze sind sehr leicht durch Eintragen der Hydroxyde in die Losungen der freien Sauren zu erhalten

b) Das Silbersalz bildet charakteristische monokline Leisten Die freie Saure wird mit Ammon ubersattigt, zu Sirup eingedunstet und dieser mit einer 2%igen Silbernitratlosung betupft Auch das Bleisalz ist krystallographisch untersucht worden[627]

2 Garungsmilchsaure a) Die Spaltung in Aldehyd und Ameisensaure erfordert etwa 5 mg Substanz Man destilliert mit einer Mischung von 1 Volumen Schwefelsaure und 2 Volumen Wasser und pruft die eine Halfte des Destillats mittels Phenylhydrazin, die andere mittels Ceronitrat nach S 210[628] Fur Trennungen ist die Loslichkeit der Milchsaure in Ather wichtig

b) Charakteristisch ist das garungsmilchsaure Zink, das aus der freien Saure durch Kochen mit Zinkoxyd erhalten werden kann farblose Stabchen, Plattchen, Sterne und X-Formen, welche zwischen gekreuzten Nicols kraftig hervortreten Optischer Charakter positiv

c) Kobaltlactat erhalt man aus milchsaurem Alkalisalz mittels Kobaltnitrat Buschel rotlicher Nadeln[629 630]

d) Quantitative Bestimmungen sind mehrfach ausgearbeitet worden[631], wir erwahnen das Prinzip der Methode von Laquer „Das nach Schenk enteiweißte Muskelbreifiltrat (Blut, Serum) wird mit Ather extrahiert Im Ruckstand des Extrakts wird die Milchsaure durch Schwefelsaure und Permanganat zu Acetaldehyd oxydiert Dieser wird abdestilliert und in einer gemessenen Menge Natriumbisulfitlosung aufgefangen Durch Titration mit $^n/_{50}$ Jodlosung wird die Menge der verbrauchten Sulfitlosung ermittelt" Ahnlich arbeiten colorimetrische Verfahren, wobei man den gebildeten Acetaldehyd mit Veratrol versetzt[632] Vgl S 122

3 Amidoessigsaure ist a) aus wasseriger Losung mittels Alkohol in rechtwinkeligen Stabchen fallbar, die kraftig polarisieren, gerade ausloschen und Subtraktionsfarben in der Langsrichtung zeigen Die Gegenwart von Verunreinigungen beeinflußt die Formen[633]

---

[626] Behrens-Kley O A 354

[627] Groth, Chem Krystallogr III, 91

[628] Behrens-Kley, O A 336

[629] Mit dem von Behrens empfohlenen Kobalt-Bleilactat habe ich keine gunstigen Erfahrungen gemacht Uber Zinklactat s auch Groth Chem Krystallogr III, 218

[630] Herzog, Mikrosk Unters d Seide (Berlin 1924) S 116 daselbst auch Abbildung Uber Milchs-Spuren s a Fr **66** (1925) 430, C 1926, I 990, 2221 [631] Hoppe-Seyler-Thierfelder S 849

[632] B. Mendel und J Goldscheider, C 1925, II 1547

[633] Curtius, Z f Krystallogr **9**, 394

b) Die Kupferverbindung wird erhalten, indem man Hydroxyd oder Carbonat in die wasserige Losung eintragt Man erhitzt im Spitzrohrchen, zentrifugiert notigenfalls und laßt auf dem Objekttrager eindunsten Meist Nadelbuschel Die Individuen zeigen gerade Ausloschung und Subtraktionsfarben in der Langsrichtung Beurteilung der Farbe (hellblau) im auffallenden Licht[634]

c) Das Silbersalz wird in ahnlicher Weise erhalten Oder man versetzt (nach Behrens) mit Silbernitrat und laßt Ammoniak von einem damit benetzten Glasstab gerade nur bis zum Erscheinen einer Trubung zutreten Charakteristische monokline Prismen, Ausloschungswinkel 30°, spitzer Winkel der Rauten 76°[635] Alaninkupfer bildet sternformig gruppierte dunne Stabchen[636]

4 Leucin bildet Blattchen, die unter dem Mikroskop wenig Charakteristisches bieten Sublimierbar bei etwa 170° (Borodin) Die schwerlosliche Kupferverbindung ist wie die des Glykokolls zu erhalten[637], sie bildet kleine Scheibchen, Stabchen und Kugeln Die blaue Farbe ist nur an nicht zu kleinen Mengen bei auffallendem Licht wahrnehmbar — Wir fugen noch hinzu, daß Leucin unter Umstanden mittels Alkohol oder Glycerin zur Krystallisation gebracht worden ist[638] Uber die Mikrobestimmung der „Aminosaurefraktion" des Harns vgl die Literatur[639]

Aminosauren, die „eine freie Aminogruppe und ein freies Carboxyl" enthalten, geben mit Ninhydrin (Triketohydrindenhydrat) eine Blaufarbung, wenn man 1 cm³ der neutralisierten Losung mit 1—2 Tropfen Reagens (0,1 30) kurze Zeit zum Sieden erhitzt Verschiedene andere Stoffe verhalten sich ahnlich (Eiweiß, Pepton, Polypeptide, auch Harnstoffderivate, Taurin usw) 0,5 μg Alanin oder Glykokoll geben die Reaktion, wenn man die gemischte Losung (Reagens + Aminosaure) zur Trockne abdampft und dann mit Weingeist aufnimmt[640]

5 Glyoxal[641] gibt mit Phenylhydrazin eine brauchbare Reaktion der zuerst entstehende flockig-gelbe Niederschlag (welcher aus Alkohol in feinen Blattchen krystallisiert)[642], verwandelt sich bei Gegenwart von uberschussigem Reagens in ein rotgelbes Osazon, das Sterne und Kreuze bildet

---

634 Die von Behrens angegebene braune Farbe im durchfallenden Licht habe ich nicht beobachtet Behrens-Kley, O A 358 Genauere krystallogr Angaben uber Glykokoll Groth, Chem Krystallogr III, 98

635 Uber Mikrosublimation der α-Aminosauren und die Anwendung von Phosphorwolframsaure als Reagens zu deren Erkennung s O Werner, Mch I (1923) 33

636 Uber α-Amidovaleriansaure vgl Bolland, M 29 (1908) 981

637 Behrens empfiehlt in allen diesen Fallen festen Kupfervitriol und die ammoniakalische Losung der Amidosaure anzuwenden

638 Richters Referat, Zimmermann, Bot Mikrotechnik S 80

639 Pincussen, Mikromethodik S 70

640 Rosenthaler, 602 — Uber quantitative Bestimmung s z B Grindley, Joseph und Slater, C 1915, II, 673, Clementi, C 1916, I, 1267, Bang, Mikrometh 27, Mandel und Steudel, Minimetr M 31

641 Behrens, Chem-Ztg 192, 1126

642 E Fischer, B 17 (1884) 575

Glyoxalsäure[643] a) Das Calciumsalz bildet rechtwinkelige Prismen mit gerader Auslöschung. Saure Lösungen fällt man durch vorsichtiges Neutralisieren mit Soda.

b) Das Bleisalz ist ein pulveriger Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser kleine Stäbchen liefert. In heißem Ammonacetat löslich.

c) Silbernitrat wird in neutraler Lösung reduziert.

d) Phenylhydrazin erzeugt einen charakteristischen Niederschlag.[644]

6. Brenztraubensäure. a) bei gewöhnlicher Temperatur meist flüssig. Die Salze krystallisieren in mikrochemischen Proben ebenfalls schwer, haben vielmehr große Neigung, gummiartig zu erstarren.

b) Phenylhydrazin bildet feine Nadelbüschel, die aus heißem Wasser gut umkrystallisiert werden können. Die größeren Individuen bleiben zwischen gekreuzten Nicols in allen Lagen hell, die kleineren zeigen gerade Auslöschung; p-Nitrophenylhydrazil. fällt winzige gelbe Nadeln.

c) Mit salzsaurem Orthophenylendiamin und Natriumacetat gibt die wässerige Lösung blaßgelbe Büschel von Stäbchen, welche schiefe Auslöschung zeigen.[646]

d) Setzt man konzentrierte Lauge und ein Körnchen Nitroprussidnatrium zu, so entsteht Purpurfärbung, welche durch Essigsäure in (bald verschwindendes) Blau übergeht.[645]

§ 61. Zwei- und mehrbasische Säuren und Verwandtes.

1. Oxalsäure. a) Bildet wasserhaltig farblose monokline Prismen, deren Enden meist von einer Art Dachflächenpaar gebildet sind, an dem ein Winkel von 119° beobachtet werden kann.[647] Beim Erhitzen liefert sie bekanntlich kratzende Dämpfe bzw. ein Sublimat, in welchem, zumal nach dem Anhauchen, Rauten mit einem spitzen Winkel von 65° zu finden sind.[648]

b) Von den schwerlöslichen Salzen ist das Calciumsalz wichtig; man wird am besten die in der Makroanalyse gebräuchlichen Kennzeichen (Löslichkeit in Salzsäure, Schwerlöslichkeit in Essigsäure) zu seiner Erkennung benutzen, da die Krystalle (Stäbchen, kurze Pyramiden, auch Rauten) meist klein ausfallen.[649]

---

[643] Behrens-Kley, O. A. 81.
[644] S. Beilsteins Handb.
[645] Vgl. Simon, Beilsteins Handb.
[646] Behrens, Fr. 43 (1904) 343.
[647] Haushofer, 81, daselbst auch Abbildung.
[648] Behrens-Kley, 330.
[649] Abb. z. B. i. Molisch, Mch. d. Pfl. 51 oder Schneider-Zimmermann, 176.

Ahnlich ist das Strontiumsalz, es gibt aber leichter etwas großere Krystalle[650] und wird deshalb vielfach bevorzugt[651]

c) Als hubsche Krystallfallung empfiehlt sich noch das Harnstoffoxalat, das große schiefwinkelige Tafeln bildet — Uber weitere Reaktionen siehe Molisch, Mch d Pfl [652]

2 Malonsaure a) Große, trikline, tafelformige Krystalle[653] Zerfallt in der Hitze in Essigsaure und Kohlendioxyd, die man nach bekannten Methoden nachweist Beim Erwarmen mit Essigsaureanhydrid entsteht eine gelbrote Saure, deren Losung in Eisessig je nach der Intensitat der Beleuchtung gelb bis blaugrun fluoresciert

b) Bleiacetat bringt in den Alkalisalzen und in der Losung der freien Saure einen weißen Niederschlag hervor, der, aus heißem Wasser umkrystallisiert, dunne Prismen[654] und prachtige Nadelbuschel liefert Die Individuen polarisieren schwach (Subtraktionsfarbe in der Langsrichtung) und zeigen gerade Ausloschung Das Doppelsalz mit Kupfer erhalt man durch Zusatz von Kupferacetat, es ist besonders charakteristisch blaßgrune Rauten mit einem spitzen Winkel von 85°, dann aber auch Wetzsteinformen und daraus zusammengesetzte Kreuze, Polarisation kraftig, Additionsfarbe in der Richtung der langeren Diagonale, Ausloschungsrichtung mit derselben einen Winkel von 4° einschließend (Behrens l c)

3 Gewohnliche Bernsteinsaure[655] a) Monokline Prismen aus wasseriger Losung selten deutlich[656], Brechungsindices 1,62, 1,43 [657] Das Sublimat (Anhydrid?) bildet ein feines rhombisches Gitter Aus salpetersaurer Losung erhalt man Rauten und schiefwinkelige Prismen Im Gegensatz zur Oxalsaure zeigen auch die kleinsten Individuen kraftige Polarisationsfarben

b) Bringt man ein Kornchen Bleiacetat in die Losung von Bernsteinsaure oder einem Succinat, so geht von jenem eine staubformige Trubung aus Nach einer Weile findet man kleine charakteristische Rauten, auch Wetzsteine und daraus zusammengesetzte Drusen

c) Silbernitrat bringt auch in stark verdunnten Bernsteinsaurelosungen eine Fallung hervor Die Krystalle sind nach Behrens sehr mannigfaltig, am haufigsten sieht man linsenformige Gestalten, die in ihrer Anordnung etwa an Hefezellen erinnern

---

[650] Uber Silberoxalat s Rosenthaler, Mch I (1923) 48 und Plahl, C 1921, II, 158
[651] Bottger, 321, s a Patschovsky, B D Bot Ges **36** (1918) 542
[652] S 110 Uber Darstellung auf dem Objekttrager s Praktikum 136
[653] Haushofer, Jahresbericht f Ch 1880, 781
[654] Behrens-Kley, 353
[655] Behrens-Kley, 333
[656] Haushofer, M R 73
[657] Bolland l c

Oxalsaure und Bernsteinsaure konnen durch Sublimation getrennt werden[658], wenn man das Gemisch in dunner Schichte erhitzt, Oxalsaure ist fluchtiger

d) Beim Umkrystallisieren aus Safraninlosung erhalt man Krystalle von farblos-violettem Pleochroismus (vgl S 192, O Lehmann)

Isobernsteinsaure bildet beim Erhitzen kein Anhydrid, sondern zerfallt in Kohlensaure und Propionsaure

4 Apfelsaure[659] a) Beim vorsichtigen Erhitzen erhalt man wesentlich ein unscheinbares Sublimat (Maleinsaureanhydrid) und einen Ruckstand (Fumarsaure[660]), der aus Wasser umzukrystallisieren ist und dann mannigfaltige, aber zumeist charakteristische Formen zeigt Brechungsindices der Apfelsaure 1,56 und 1,51[661]

b) Das Silbersalz bildet sich beim Einlegen von Silbernitrat in die zu prufende Losung, welche freie Saure oder ein Malat enthalten kann, in Form charakteristischer Blatter Sie sind vier- oder achteckig, anscheinend tetragonal und oft zu kugeligen Drusen vereinigt Freie Saure gibt hauptsachlich die Blatter, die Salze liefern die Kugeln

c) Das Bleisalz ist z B durch Kochen der Saure mit Bleioxyd darzustellen, es krystallisiert aus heißem Wasser in kleinen Kugeln, die oft lange Ketten bilden[662]

5 Asparagin[663] a) Farblose rhombische Prismen, aus wasseriger Losung auch durch Alkohol in deutlichen Krystallen fallbar, uberhaupt von ausgezeichnetem Krystallisationsvermogen Unter den Formen walten Rauten vor mit einem spitzen Winkel von 51°[664] Lost sich bei 100° im Krystallwasser (in Schnitten, Zimmermann) Kann unter Umstanden mittels Glycerin zur Krystallisation gebracht werden[665]

b) Die Kupferverbindung wird wie die des Glykokolls dargestellt, ist aber viel schwerer loslich, sie bildet Stachelkugeln und rhomboidal umgrenzte Blattchen, haufig Zwillinge Prufung auf die Farbe (ultramarinblau) in auffallendem Licht

Asparaginsaure gibt ebenfalls eine Kupferverbindung doch ist ihr Krystallisationsvermogen nicht sehr groß

6 Rechtsweinsaure a) Bildet farblose, monokline Krystalle, welche sehr leicht in Wasser und Alkohol, kaum in Ather loslich sind Brechungsindices 1,49, 1,58[666]

---

[658] Behrens, Mikrochem Technik S 15

[659] Haushofer, 67, Behrens-Kley O A 338

[660] Abbildung von Krystallen der Fumarsaure und einiger Salze Wehmer, B **51** (1918) 1663 [661] Bolland, M **31** (1910) 387

[662] Uber das saure Calciumsalz s E Baur, B **46** (1913) 862

[663] Behrens-Kley, O A 361

[664] Abbildung in Schneider-Zimmermann, 183 Die Rauten loschen parallel der langen Diagonale aus und zeigen in dieser Richtung Additionsfarben Genaue kryst Angaben Groth, Chem Krystallogr III, 278

[665] Richters Referat [666] Bolland l c

b) Charakteristisch ist das saure Kaliumsalz $C_4H_5KO_6$, welches in Wasser schwer und in wasserigem Weingeist noch weniger loslich ist Man sieht Rechtecke, Quadrate und Sechsecke, die ersteren erscheinen an den Schmalseiten oft eingekerbt, so daß X-Formen zustande kommen[667]

c) Das Silbersalz[668] wird aus Essigsaure oder wenig verdunnter Salpetersaure umkrystallisiert[669] Am besten wird die neutrale Losung so weit verdunnt, daß Silbernitrat keine Fallung gibt Dann wird mit einem Tropfen verdunnter Silberlosung versetzt und langsam auf dem Wasserbad eingedunstet Man erhalt Rauten mit einem spitzen Winkel von 55°, auch knieformige Zwillinge Ausloschungsrichtung der Rauten annahernd diagonal, Additionsfarben in der Richtung der langeren Diagonale

d) Das Calcium- und das Strontiumsalz sind gleichfalls schwerloslich und gut krystallisierbar Beim Calciumsalz (vgl Gips S 171) ist die Loslichkeit in 10%iger Kalilauge wichtig Ebenso lost 2%ige, kaum aber konzentrierte Essigsaure[670] — Um Weinsaure und Traubensaure zu unterscheiden, fallt man die ammoniakalischen Losungen mittels Chlorcalcium und vergleicht die entstandenen Krystalle[671] Brechweinstein ist nach L Kofler[672] mittels 10%iger Silbernitratlosung zu erkennen ein eingelegtes Kornchen liefert sechsseitige Blattchen

e) Lost man weinsaures Calcium in Ammoniak, fugt Silbernitrat in Substanz hinzu, zentrifugiert notigenfalls und bringt ein Tropfchen der klaren Losung bei Wasserbadhitze auf dem Objekttrager zur Trockne, so erhalt man einen kraftigen Silberspiegel[673]

7 Citronensaure[674] a) Farblose Krystalle des rhombischen Systems, Loslichkeitsverhaltnisse wie die der vorigen Saure Brechungsindices 1,50, 1,52[675] Beim Erhitzen liefert sie ein Sublimat von Citraconsaureanhydrid Erwarmt man dieses mit Wasser und laßt eindunsten, so hinterbleiben Krystalle von Citraconsaure, welche an Magnesiumammoniumphosphat erinnern und ein Thallosalz bilden, das etwa wie das Chlorur dieses Metalls aussieht[676]

b) Das nicht sehr charakteristische und langsam krystallisierende Silbersalz wird aus heißem Wasser umkrystallisiert Nadeln, Linsen, Stabchen und Kugelchen

---

667 Haushofer, 56
668 Haushofer, 87
669 Behrens-Kley, O A 340, Bottger, 355
670 Schneider-Zimmermann, 182, Haushofer, 86
671 Holleman, Einfache Versuche a d G d org Ch 40 (Leipzig 1916)
672 C 1918, II, 1088
673 Uber ein anderes Verfahren s Bottger, l c
674 Behrens-Kley, O A 343, Richters Referat S 213
675 Bolland, l c
676 Umwandlung in Brenztraubensaure s Behrens-Kley, M A 344 Daselbst auch Trennungsmethoden

c) Das Wismutsalz krystallisiert aus Losungen, die etwas freie Salpetersaure enthalten, in farblosen Linsen und Kreuzen

d) Das Calciumsalz kann zu Trennungen verwendet werden, wenn man berucksichtigt, daß es beim Kochen der (neutralen) Losung ausfallt[677]

e) Quantitative Bestimmung der Citronensaure nach B Bleyer und J Schwaibold[678] Die Losung, die z B 5 mg Saure in 6—8 cm^3 Wasser enthalt, wird in einem Sedimentierrohrchen mit 4 Tropfen gesattigter KBr-Losung und 8 Tropfen 50%iger Schwefelsaure auf 45° erwarmt und tropfenweise mit 5%iger $KMnO_4$-Losung versetzt, bis sich Superoxyd in braunen Flocken abgeschieden hat Nach einigen Minuten setzt man mit Schwefelsaure angesauerte Eisenvitriollosung zu, bis die Flussigkeit farblos geworden ist und kein freies Brom mehr enthalt Es wird nun eine der Citronensaure aquivalente Menge Pentabromaceton sichtbar, die man nach dem Erkalten auszentrifugiert und im Rohrchen mißt Resultate etwa auf ±1% der Citronensaure genau Die Reinheit des Pentabromacetons kann durch Bestimmung des Schmelzpunktes kontrolliert werden, der bei 73° liegen soll

§ 62. Cyanverbindungen.

1 Cyanion a) Der Nachweis erfolgt durch Überfuhrung in Berlinerblau, wie S 197 angegeben worden ist Erprobt bis 10 μg[679] b) Evtl wird auch die Umwandlung in Rhodanion herangezogen werden Abdampfen mit einem Tropfen gelbem Schwefelammonium und Prufung mit wenig Eisenchlorid[680] c) Nachweis als Silbercyanid nach Brunswik[681] Die Blausaure wird in der Gaskammer (S 41) freigemacht und auf ein Tropfchen 1%ige Silbernitratlosung einwirken lassen, das sich a d oberen Objekttrager (Deckglas) befindet Es wird bald trub Bei mikroskopischer Prufung zeigen sich Nadeln, die zwischen gekreuzten Nicols gerade ausloschen Dies ist als Unterschied gegenuber dem tesseralen Chlorsilber wichtig, das in allen Lagen dunkel bleibt Sind die Krystalle undeutlich, so werden sie a d Objekttrager aus heißer, 50%iger Salpetersaure umkrystallisiert, worin Chlorsilber kaum loslich ist Als weiterer Unterschied gegenuber Chlorsilber ist noch die großere Lichtbestandigkeit hervor-

---

677 Vgl E Baur, l c, ferner H Schmaltuß u K Keitel C 1924 II, 2540, Mayrhofer, Az 213

678 Milchwirtschaftl Forschungen Bd 2 Heft 5 (1925) S 294 301 Die Zentrifugenglaser werden von der Firma F & M Lautenschlager Munchen geliefert

679 Bottger, 368 — Uber Alloxan als Reagens auf Blausaure s Deniges, C 1921, II, 623 S a Chamot Chem Microscopy 424

680 Prof Rosenthaler machte mich aufmerksam daß bei Anfangern Irrungen wegen Bildung von Thiosulfat moglich sind Er benutzt deshalb Ferrisulfat + Salpetersaure — Statt Schwefelammonium kann auch Calciumpolysulfid genommen werden Lavialle u Varenne Fr 67 (1925) 221 oder C 1918, I, 1074

681 Wiener Akad-Ber mathem naturw Kl I, Bd 130 10 Heft S 353 (1921) Daselbst auch Abbildung der Cyansilberkrystalle — Uber Nachweis von CNH in Leuchtgas oder Zigarettenrauch (n Brunswik) s Praktikum S 137

zuheben dieses wird in kurzer Zeit blau, dann violett bis schwarz, Cyansilber hochstens braun d) Die Blausaure wird in einem als Gaskammer hergerichteten, d h mit einem Deckglas verschließbaren kleinen Reagensglas freigemacht Auf das Deckglas kommen einige mit Jod blaugefarbte Starkekorner, die sich entfarben, falls Blausaure zugegen ist $(CNH + J_2 \rightleftarrows JCN + H + J')$[681a] e) Ein Gemisch von Benzidinacetat und Kupferacetat (1 cm³ 3%ige CuA_2, 10 cm³ ges Benzidinacetat, 16 cm³ Wasser) gibt bei Einwirkung von etwas Blausaure blaue, nadelformige Krystalle, mit viel Blausaure ultramarinblaue Kornchen (Brunswik)

Eine quantitative Bestimmungsmethode haben L Rosenthaler[682] und K Seiler ausgearbeitet, da die Autoren hauptsachlich die Untersuchung von Spuren, die in Pflanzendestillaten auftreten, im Auge haben, genuge dieser Hinweis

2 Ferrocyan- und Ferricyanion a) Obschon die bekannten Eisenreaktionen in der Regel zur Erkennung ausreichen werden, soll doch noch bemerkt werden, daß die erstere Saure nach Behrens eine schone Krystallfallung mit Chinolin liefert Kuboide, welche aus salzsaurer Losung leicht ausfallen[683] Vgl S 207

b) Eine Losung von Ferricyanwasserstoff bildet auf Zusatz von salzsaurem Benzidin und Natriumacetat hellblaue kleine Rauten und Sternchen[684] Auf diese Weise konnen Ferro- und Ferricyanion bei Gegenwart von etwas Salzsaure nebeneinander erkannt werden[685]

3 Cyanursaure a) Bildet aus Wasser monokline Saulen (mit 1 Mol H_2O), aus konzentrierter Salz- oder Schwefelsaure (wasserfreie) Quadratoktaeder[686] Beim Erhitzen entstehen die stechenden Dampfe von Cyansaure

b) Charakteristisch ist das Kupferammoniumsalz Man lost die Probe (freie Saure) in Ammoniak und fugt Kupferlosung hinzu es entsteht ein blaßvioletter Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop farblose Rauten zeigt (Behrens[687])

c) Beim Verruhren mit Natronlauge (1 6) verwandelt sich die Cyanursaure in das darin schwerlosliche Natriumsalz, welches den Tropfen in Form feiner Nadeln erfullt[688] Charakteristisch und empfindlich

---

[681a] Rosenthaler, 493

[682] Fr **62** (1923) 388 S auch Brunswik, Osterr Botan Z 1923, 58 Uber weitere Methoden der Blausaurebestimmung s Jacoby, C 1916, II, 932, Schulek, Fr **62** (1923) 337, Kolthoff, Fr **63** (1923) 188

[683] Chem -Ztg 1902, 1125

[684] Behrens, Fr **43** (1904) 342

[685] Behrens-Kley, M A 181

[686] Die von Bolland angegebenen Brechungsindices, 1,70 und 1,43, durften sich auf die wasserhaltige Saure beziehen M **31** (1910) 387

[687] Behrens-Kley, O A 429

[688] Diese Reaktion ist bekanntlich in einer etwas anderen Form (die sich nach meinen Beobachtungen fur mikrochemische Zwecke minder eignet) von A W Hofmann eingefuhrt worden

4. Knallsäure. Knallquecksilber erhält man bei der Darstellung nach Beckmann wesentlich in losen Krystallen von rautenförmigem Umriß, welche einen spitzen Winkel von 50° aufweisen und in der Richtung der längeren Diagonale auslöschen. In der Lösung eingebettet erscheinen sie merklich heller, wenn die längere Diagonale auf dem Hauptschnitt des Nicols senkrecht steht. Teilweise dieselben Formen entstehen, wenn die Lösung in Cyankalium mit Essigsäure gefällt wird[689]. Die Neigung zur Bildung von orientierten Aggregaten ist eine sehr große, so daß Kreuze, Kleeblätter und Pseudonadeln auftreten, die in dem optischen Verhalten an die oben erwähnte Grundform erinnern.

5. Sulfocyanion. Wir verweisen auf die bekannte Eisenreaktion. Man vermeide einen Überschuß von Ferrisalz[690].

Allylsenföl wird a) in Thiosinnamin verwandelt: man bringt ein Tröpfchen mit der doppelten Menge konzentrierten wässerigen Ammoniaks in ein Capillarröhrchen, schmilzt zu und erhitzt entweder 1 Stunde auf 100° oder läßt 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Das Reaktionsprodukt bildet neutrale ölige Tröpfchen, die sich unterm Mikroskop kaum vom angewandten Senföl unterscheiden. Sie krystallisieren aber leicht beim Impfen mit einer Spur festen Allylsulfoharnstoffs. Spitze Weberschiffchen, meist zu Drusen gruppiert von sehr kräftiger Polarisation. b) Bringt man nach A. Pietschmann[691] einen Tropfen Phenylhydrazin (Base) mit alkoholischem Senföl zusammen, so erhält man kurze Stäbchen, auch Nadeln, sechsseitig zugespitzte Plättchen, die in Wasser, Glycerin, Lauge usw. löslich sind, dagegen nicht in Alkohol.

6. Cyanamid wird durch Überführung in die Silberverbindung CN_2Ag_2 identifiziert: gelber Niederschlag, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure, kaum in kaltem Ammoniak. Erwärmt man damit, so krystallisiert es beim Abkühlen in Nadeln, doch entsteht dabei immer auch Dicyandiamid. (Eine Lösung, welche die Reaktionen des Cyanamids gibt, ist am einfachsten durch Glühen von Harnstoff mit Ätzkalk und Ausziehen mit Wasser zu erhalten. Eventuell leitet man Kohlensäure ein und filtriert vom Calciumcarbonat ab[692]. Übrigens ist Natriumcyanamid Handelsartikel.)

§ 63. Kohlensäurederivate und Verwandtes.

1. Harnstoff. a) Tetragonale Säulen, aus kleinen Tröpfchen Nadeln (vgl. S. 25), welche in der Längsrichtung Additionsfarben zeigen. Brechungsindices 1,61, 1,485[693]. Sehr leicht in Wasser

---

[689] Über andere Reinigungsmethoden vgl. R. Philip, C. 1912, II, 874. — Abb. d. Krystalle z. B. E. M. Chamot, The Microscopy of Small Arms Primers, Ithaca, N. Y. 1922.

[690] Ein Tropfen Speichel, mit Salzsäure und Eisenchlorid versetzt, gibt die Reaktion nach S. 63 sehr kräftig. — Über Rhodannachweis s. auch Denigès, C. 1916, I, 365. [691] Mch. II (1924) 33.

[692] E. Drechsel, J. pr. (2) **21** (1880) 81 und Emich, M. **10** (1889) 321.

[693] Bolland, l. c.

und Alkohol loslich Schmilzt unzersetzt bei 132°, bei weiterem Erhitzen wird die Probe fest und stellt dann wesentlich ein Gemisch von Cyanursaure und Biuret dar Diese beiden Stoffe trennt man mittels warmen Wassers, welches Biuret lost (Prufung mit Kupfersulfat und Lauge, axiale Durchleuchtung der Capillare nach S 63) Der Ruckstand von Cyanursaure wird in das Kupferammonsalz (s oben) ubergefuhrt

b) Salpetersaure fallt das schwerlosliche Nitrat in Form (monokliner[694]) sechsseitiger oder rautenformiger Platten, welche oft dachziegelartig ubereinander liegen Spitzer Winkel 82°[695] Der Versuch kann mit einem auf dem Objekttrager eingedampften Tropfen Harn ausgefuhrt werden Auch Oxalsaure gibt eine gut krystallisierende Additionsverbindung, doch ist sie etwas leichter loslich wie das Nitrat

c) Palladiumchlorur, welches man als Losung auf die zu prufende feste Probe bringt, erzeugt winzige Stabchen, Linsen, Rauten und Stachelkugeln einer anscheinend zuerst von Drechsel[696] gewonnenen Verbindung Die Aggregate erhalten dadurch ein merkwurdiges Aussehen, daß die Gebilde, aus welchen sie unmittelbar aufgebaut erscheinen, offenbar selbst wieder zusammengesetzt sind und eigentumliche Krummungen und Verzweigungen aufweisen Die Reaktion wird von Behrens empfohlen[697]

d) In eine wasserige, mit Essigsaure versetzte Harnstofflosung bringt man ein Krystallchen Xanthydrol es entstehen feine Nadeln des Dixanthylharnstoffs, Empfindlichkeit etwa 0,3 μg Harnstoff[698]

e) Eine große Zahl von Methoden befaßt sich mit der quantitativen Harnstoffermittlung zu physiologischen und klinischen Zwecken[699] Man kann die im folgenden skizzierten Methoden unterscheiden, wobei hinzuzufugen ist, daß, wie so oft, eine scharfe Grenze zwischen Mikro- und Makroverfahren nicht gezogen werden kann

---

[694] Groth, Chem Krystallogr III, S 540

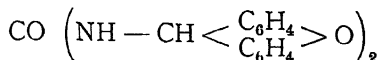
[695] Behrens-Kley, O A 427

[696] J pr (2) **20** (1879) 469 [697] l c

[698] A B Pichler, Praktikum S 140 Daselbst auch S 138 u 139 andere Versuche mit Harnstoff

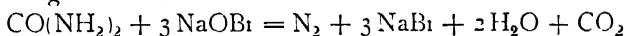
[699] Hoppe-Seyler-Thierfelder, 701, 840, 874 Vgl noch C u S Auguste, C 1925, II, 2179, Pincussen, Mikromethodik (Leipzig 1923) S 27 Einige weitere Literatur Nicloux u Welter, C 1922, IV, 217, IV, 1125, Fabre, C 1924, I, 2725, Gad-Andresen, Biochem Z **99** (1919) 1, Wolf, C 1915, I, 915, Folin u Wu, 1920, IV, 460, Bang, Mikromethoden, 26, C 1917, I, 134 Uber das Ureaseverfahren (ohne Autorennamen) C 1913, I, 2069, 1915, I, 1094, 1230, 1916, I, 722, 997, 1200, 1917, I, 826, 1919, IV, 117, 1920, IV, 3, 460, 462, 1922, IV, 13, 923, 1924, I, 2460, II, 342, 1926 I, 2613, Mandel u Steudel, Min Meth Uber das Hypobromitverfahren C 1915, I, 1387, 1919, II, 651, 1920, II, 362, 1922, IV, 923, 1923 II, 296, 1100, 1924, II, 378 1926, I, 452, 1467 — Auch nephelometrische Verfahren wurden vorgeschlagen

α) Gravimetrische Bestimmung als Dixanthylharnstoff Die oben erwahnte Verbindung besitzt die Zusammensetzung

$$CO\left(NH-CH<\frac{C_6H_4}{C_6H_4}>O\right)_2$$

Man benutzt 10 cm³ des aufs 10fache verdunnten Harns, die man mit 35 cm³ Eisessig versetzt hat, dazu werden 5 cm³ methylalkoholische Xanthydrollosung (1 10) in Portionen von 1 cm³ in Zwischenraumen von 10 Minuten unter Schwenken hinzugefugt Nach einer Stunde kann der Niederschlag (im Goochtiegel) gesammelt werden Man wascht mit Methylalkohol und trocknet kurz bei 100⁰ Die Stabchenmethode durfte auch geeignet sein

β) Ureasemethoden Prinzip „Durch ein Ferment der Sojabohne, die „Urease", wird der Harnstoff in Ammoniak und Kohlensaure zerlegt Das gebildete Ammoniak wird bestimmt und von diesem Wert das Ammoniak abgezogen, welches der Harn an sich enthalt Die Urease ist spezifisch auf den Harnstoff eingestellt Die anderen Bestandteile des Harns werden von ihr nicht angegriffen und brauchen deshalb vor der Bestimmung nicht abgetrennt zu werden" In der gewonnenen Ammonkarbonatlosung kann das Ammoniak titrimetrisch oder colorimetrisch („Neßlerisation") bestimmt werden 1 cm³ 10fach verdunnten Harns genugt fur eine Bestimmung

γ) Volumetrische Bestimmung Prinzip Der (notigenfalls verdunnte) Harn wird mit alkalischer Natriumhypobromitlosung zusammengebracht und der nach dem Schema

$$CO(NH_2)_2 + 3\,NaOBr = N_2 + 3\,NaBr + 2\,H_2O + CO_2$$

freigewordene Stickstoff gemessen (Ambard)

2 Die Xanthogensaure bildet bekanntlich sehr viele gut krystallisierende Verbindungen, wird z B ein Kornchen des Kaliumsalzes mit einer Losung von Bleiacetat benetzt so entstehen feine Nadeln #

3 Sulfoharnstoff bildet dicke rhombische Prismen mit charakteristischen treppenformigen Flachen loslich in Wasser und Alkohol Die geschmolzene Substanz erstarrt zunachst zu Nadeln laßt man gesattigte Losung zutreten so findet Umwandlung in die kurzen Prismen statt (O Lehmann[701]) Die Losung gibt mit sehr vielen Metallsalzen bemerkenswerte Erscheinungen z B

a) Ammoniakalische Silberlosung verwandelt in ein Gemisch von Schwefelsilber und Cyanamidsilber welch letzteres mittels verdunnter Salpetersaure ausgezogen und mittels Ammoniak wieder gefallt werden kann

b) Palladiumjodur (das man auf dem Objekttrager fallt und fluchtig auswascht) lost sich leicht in Schwefelharnstofflosung auf nach einer Weile scheiden sich bernsteingelbe Stabchen, Quadrate und Rauten ab[702]

[701] Mol-Physik I, 404 [702] Behrens-Kley, O A 430

c) Beim Umkrystallisieren aus wasseriger Fuchsinlosung erhalt man nadelformige Krystalle, welche Pleochroismus (rot-violett) zeigen (O Lehmann)

Anmerkung Verbindungen, welche die Gruppe CS = enthalten, geben nach Tschugaeff[703] beim Erhitzen mit Benzophenonchlorid eine blaue Schmelze, die sich in Benzol oder Chloroform mit derselben Farbe auflost

4 Guanidin a) Goldchlorid bildet die von A W Hofmann angegebene, prachtvoll krystallisierende Verbindung lange gelbe Nadeln mit gerader Ausloschung und schwachem Dichroismus Zusatz von Bromnatrium veranlaßt die Bildung großerer Spieße, welche ebenfalls gerade Ausloschung und Dichroismus (orange-rotbraun) zeigen[704] Das Jodoaurat bildet schwarze, schwer losliche Stabchen

b) Recht charakteristisch ist das Pikrat[705] Man erhalt es beim Vermischen der betreffenden Losungen zunachst als feinkrystallisierte Fallung, die aus heißem Wasser umzukrystallisieren ist Es bildet dann schone Rhomben und flachgestreifte Winkel Spitzer Winkel 45° Schwach dichroitisch Dient auch zu quantitativen (Makro-) Bestimmungen[706] #

5 Kreatin lost sich in Wasser schwer, in Alkohol nicht und wird aus sauren Losungen mittels Ammoniak in monoklin prismatischen[707] Krystallen abgeschieden, sehr lange Sechsecke mit einem Endwinkel von 145°[708], anfangs oft vorwiegend Wetzsteine Gerade Ausloschung, Subtraktionsfarben in der Langsrichtung Abdampfen mit verdunnten Mineralsauren erzeugt

Kreatinin Es ist weit leichter loslich als das vorige und krystallisiert in dunnen monoklinen Prismen Alkohol lost ebenfalls und kann deshalb zur Trennung von Kreatin benutzt werden[708]

Uber quantitative Bestimmung von Kreatin und Kreatinin s d Literatur[709]

Chlorzink fallt eine Doppelverbindung, die in Kornern krystallisiert Ebenso erhalt man mittels Silbernitrat und Sublimat Krystallfallungen[710] Pikrinsaure fallt prachtige Nadelbuschel, die aus heißem Wasser umkrystallisiert werden konnen Bei Zusatz von Nitroprussidnatrium und verdunnter Lauge entsteht eine rubinrote Farbung, welche bald in Gelb umschlagt

6 Alloxan bildet große glanzende Prismen Wird die wasserige Losung (welche die Haut bekanntlich rot farbt) mit salzsaurem o-Phenylendiamin und Natriumacetat versetzt, so erhalt man zuerst Kugelchen, spater lange gelbe Spieße[711]

---

703 B **35** (1902) 2482
704 Hubscher Projektionsversuch S Methoden S 67
705 M **12** (1891) 23 706 S z B Dodd, Fr **66** (1925) 126
707 Groth, Chem Krystallogr III, 576
708 Behrens-Kley, O A 436
709 Hoppe-Seyler-Thierfelder, 708, 841, 842, Pincussen usw
710 Liebig, A **62** (1847) 301
711 Behrens-Kley, O A 447 Vgl Anm 679

7 Harnsaure wird infolge ihrer Schwerloslichkeit aus den Salzen mittels starker Saure sehr leicht abgeschieden Aus reiner Losung entstehen wesentlich gestreifte Rechtecke, aus Harn sehr mannigfaltige dichroitische Formen[712] (Versuch frischer Harn wird mit einigen Tropfen Salzsaure angesauert und uber Nacht stehen gelassen) Die bekannte Murexidreaktion kann mit einem sehr kleinen Kornchen ausgefuhrt werden, man dampft mit Salpetersaure ab, rauchert mit Ammoniak und erhalt kraftige Rotfarbung Gelingt es zufallig, Krystalle von Murexid zu erhalten, so kann ihr Pleochroismus (gelb-rotviolett bis schwarz) festgestellt werden[713]

Uber quantitative Harnsaurebestimmung in Blut s d Literatur[714]

8 Theobromin a) Krystalle des rhomischen Systems[715], meist rechteckige, gestreifte Tafelchen, bei rascher Abscheidung auch wohl runde Korner, schwer in Wasser loslich, leichter in Chloroform Es sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen als unscheinbares Pulver, welches aus heißem Wasser umkrystallisiert werden kann

b) Silbernitrat bildet farblose Rechtecke mit einem Ausloschungswinkel von 20°, sie polarisieren kraftig und zeigen in der Langsrichtung Subtraktionsfarben[716]

c) Mit Goldchlorid erhalt man eine in Nadeln krystallisierende Verbindung[717], welche sich von der im folgenden Absatz zu erwahnenden kaum unterscheidet

9 Kaffein krystallisiert aus heißem Wasser in langen Nadeln sie zeigen teils schiefe, teils gerade, teils gar keine Ausloschung (s S 26) und sind infolgedessen ziemlich leicht unter dem Mikroskop zu erkennen Aus saurer Losung fallt man es mittels Natriumacetat, durch Sublimation, evtl im Vakuum (S 16) entstehen rhombische Krystalle[718] (Anhauchen[719]) Mit Goldchlorid prachtvolle gelbe Spieße[720]

Kaffein und Theobromin konnen durch Sublimation getrennt werden, da die hierzu erforderlichen Temperaturen um etwa 100° auseinander liegen[721]

---

[712] Vgl z B Ultzmann-Hofmann Atlas der Harnsedimente Wien 1871 od Kratschmer-Senft Untersuchung der Harnsedimente Wien und Leipzig 1909 [713] Behrens-Kley O A 448

[714] Literatur uber Bestimmung von Harnsaure und Purinkorpern Hoppe-Seyler-Thierfelder, 842 Mandel u Steudel Minim-Meth 19, 22, 26, Pincussen, Mikromethodik 39, 90, C 1912 II 1230 1915 I 1090, II, 675, 1916, I, 235, 682, II 1075 1919 IV 30 118, 1920 IV 400 1922 IV, 13, 15, 301, 302, 1126, 1923 II, 77 1016 IV 138 1924 I 1055 II 516 517, 1719, 1926, I, 1819

[715] Keller, A **92** (1854) 73 [716] Behrens-Kley O A 440

[717] Molisch, Histochemie der pflanzlichen Genußmittel S 23

[718] Kley, C 1901, II, 1275, Groth, Ch Krystallogr III 592

[719] Behrens-Kley, O A 441 Daselbst wird, offenbar irrtumlich ein Ausloschungswinkel von 45° angegeben

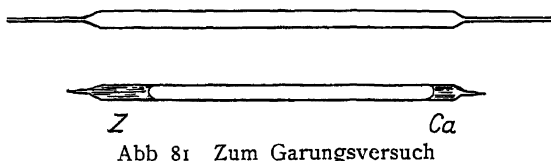
[720] Molisch, l c S 7 [721] Behrens Mikrochem Technik S 16

§ 64. Kohlenhydrate[722]

I Gruppenreaktionen

1 Garungsversuch Wegen der außerordentlichen Empfindlichkeit der Kohlensaurereaktion empfiehlt sich der Nachweis von Kohlensaure und Alkohol in gesonderten Proben[723]

a) Fur den Kohlensaurenachweis werden zwei Rohrchen (Abb 81) benutzt, in das eine Ende saugt man die mit Hefe versetzte Traubenzuckerlosung Z, die hochstens 1 mg Zucker ent-

Abb 81 Zum Garungsversuch

halt In das andere Ende laßt man etwa 10 mm³ klares Kalkwasser eintreten Die Enden werden zugeschmolzen Das identische Kontrollrohrchen enthalt an Stelle der Zuckerlosung (gewaschene) Hefe, die in Wasser aufgeschlemmt ist Nach 12 Stunden zeigt das Versuchsrohrchen eine kraftige, das Kontrollrohrchen eine schwache Ausscheidung von Calciumcarbonatkrystallen

b) Der Nachweis des Alkohols geschieht unter Anwendung von etwa 20 mg Zucker, die in 0,2 cm³ Wasser aufgelost und gleichfalls mit Hefe versetzt werden Die Probe wird in einem Mikrobecher

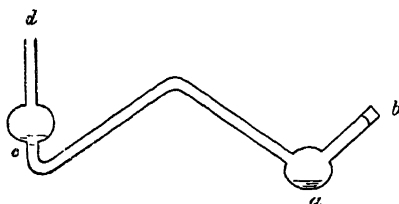



Abb 82 Garkolbchen

oder dergleichen lose bedeckt 12 Stunden garen lassen Hernach wird die Hefe, sofern sie sich nicht abgesetzt haben sollte, abzentrifugiert und die Losung in den Fraktionierapparat (Abb 27, S 54) gebracht Die erste Fraktion wird zur Siedepunktbestimmung nach S 51 benutzt, mit der zweiten stellt man die Jodoformreaktion (S 202) an

c) Auch in einem Mikrogarkolbchen (Behrenssche Retorte) kann der Versuch ausgefuhrt werden Die Abb 82, in der a die

---

[722] S auch Richters Referat S 218, 369 [723] Praktikum S 140

Zuckerlosung, b einen Vaselinverschluß und c einen Tropfen Kalkwasser bedeuten, durfte ohne weitere Erklarung verstandlich sein Bei d kann ein Natronkalkschutzrohr angebracht werden

2 Reduktionswirkungen Man versetzt im Spitzrohrchen mit Fehlingscher Losung und erwarmt auf dem Wasserbad Bei sehr kleinen Mengen arbeitet man naturlich in der zugeschmolzenen Capillare, S 31 Die roten Oktaeder des Kupferoxyduls haften meist am Glas und sind im auffallenden Licht zu suchen Gegenprobe (Fehlingsche Losung allein) nicht versaumen!

3 Die Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin wird auf dem Objekttrager studiert man setzt Natriumacetat und nach einem Vorschlag von Senft[724] etwas Glycerin zu und erwarmt auf dem Wasserbad

Oder man mischt einen Tropfen Phenylhydrazin mit zwei Tropfen Eisessig und kocht damit einige Milligramme des Zuckers Die Osazonbildung geht so sehr rasch vor sich Wenn man jetzt tropfenweise Wasser zusetzt, und zwar so lange, bis eben deutliche Trubung eintritt, so gibt ein Tropfen dieser Flussigkeit a d Objekttrager in kurzer Zeit eine Krystallisation des Osazons Die Methode ruhrt von de Graaff her und wird von Schoorl und Kalmthout empfohlen[725]

4 Reaktion von H Molisch Man versetzt mit etwa dem zehnten Teil einer alkoholischen (etwa 15%igen) Losung von α-Naphthol und dem gleichen bis doppelten Volumen konzentrierter Schwefelsaure Es entsteht eine tief violette Farbung (Bei der Untersuchung von Pflanzenteilen bringt Molisch auf das Praparat einen Tropfen der alkoholischen Naphthollosung und dann zwei bis drei Tropfen Schwefelsaure Nur bei Gegenwart von fertig gebildetem Zucker tritt die Reaktion sofort ein[726])

Ubersicht dieser Reaktionen

Zuckerart	1	2	3	4
d-Glucose	+	+	+	—
d-Mannose	+	+	+	—
d-Galaktose	+	+		+
d-Fructose	+	+	+	—
Rohrzucker	+[727]	—	—	—
Milchzucker	—	+	+	—
Malzzucker	+	+	+	—
Cellulose	—	—	—	
Starke	—	—	—	
Gummi	—			
Dextrin	—	+		

[724] Wiener Akad-Ber **113** (1904) Abt 1 S 3, Senfts Verfahren bezieht sich auf Schnitte

[725] B **39** (1906) 281

[726] H Meyer, O A 877, vgl auch Rosenthaler 178 ff

[727] Nach erfolgter Spaltung

5 Da Zuckerarten oft schwer krystallisieren, ist es angebracht, auf das Verfahren von G Denigès zu verweisen[728], das geeignet erscheint, die Krystallbildung auf dem Objektträger zu beschleunigen Es besteht wesentlich darin, daß man den Tropfen eindunsten läßt, impft und mit Aceton und Eisessig versetzt

Pentosen (aber auch Pentosane und gepaarte Glucuronsäuren) geben mit Phloroglucin und Salzsäure kirschrote Färbungen, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Furol oder Methylfurol — Die rote Färbung geht beim Schütteln mit Amylalkohol in diesen über, Absorptionsband zwischen D und E[729]

II Spezielle Reaktionen

1 d-Glucose a) Krystallisiert aus Methylalkohol in triklinen Zwillingen

b) Erwärmen mit Pikrinsäure und Aceton gibt eine rote Färbung, Fructose und Milchzucker geben die Reaktion ebenfalls, nicht aber Rohrzucker

c) Das Phenylglucosazon bildet gelbe, besenartig verzweigte Nadeln und schmilzt bei 204° Das Diphenylhydrazon[730] ist nach Stahel charakteristisch, es erlaubt die Auffindung von Glucose neben Fructose

d) Glucose bräunt sich beim Erwärmen mit Kalilauge (im Spitzröhrchen)

2 d-Mannose ist durch ein schwerlösliches Hydrazon charakterisiert[731], das leicht auf dem Objektträger dargestellt werden kann Farblose Blätterbüschel, welche lebhaft polarisieren

3 d-Fructose verhält sich wesentlich wie Glucose, ist aber kaum in Krystallen zu erhalten, über einen weiteren Unterschied siehe oben

4 Rohrzucker Den schon erwähnten Merkmalen ist noch hinzuzufügen, daß beim Erwärmen mit Lauge keine Bräunung erfolgt — Für Milch- und Malzzucker sind außer den angegebenen wohl keine besonderen Reaktionen bekannt, die sich für mikrochemische Versuche eignen würden

5 Cellulose ist vor allem durch die Unlöslichkeit in den gebräuchlichen Reagenzien ausgezeichnet Zum mikrochemischen Nachweis eignen sich noch die folgenden Merkmale[732]

a) Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt erst Quellung, später vollständige Auflösung

b) Schweizersches Reagens, d h eine Auflösung von Kupferhydroxyd in konzentriertem Ammoniak[732a], löst ebenfalls vollständig Man überzeuge sich von der Brauchbarkeit der Lösung durch einen Parallelversuch

---

728 Mch 3 (1925) 33 S auch C 1926, I, 2611
729 Über weitere Färbungsreaktionen vgl H Meyer, l c
730 A 258 (1890) 245 731 Emil Fischer, B 23 (1890) 2118
732 Wesentlich nach Schneider-Zimmermann, Botanische Mikrotechnik, und Molisch, Mikrochemie der Pflanze, daselbst auch Angaben über krystallisierte Cellulose Mikrochemie d Lignite Ohara, Braunkohle 1925, Nr 37, Naturwissenschaften 1926, 85
732a Über Darstellung vgl Dischendorfer, Z wiss Mikr 39 (1922) 97

c) Chlorzinkjod farbt violett, man lost 25 Teile Chlorzink und 8 Teile Jodkalium in $8\frac{1}{2}$ Teilen Wasser, sattigt mit Jod und legt die zu prufende Substanz ein Andere Reagenzien, welche ebenfalls Jod und ein wasserentziehendes Mittel enthalten, wirken ahnlich

d) Sehr bemerkenswert ist das Verhalten der Cellulose bei der „Nitrierung"[733] Wahrend reine Baumwolle in bezug auf die Langsrichtung + doppelbrechend ist, nimmt die Anisotropie bei der Nitrierung zuerst ab, bei 11,8% Stickstoffgehalt ist keine Doppelbrechung vorhanden, so daß die Faden zwischen + Nicols nicht aufhellen (Lehrreiches Praparat, bei dem man Schießwolle und Baumwolle, z B gegeneinander gekreuzte Fasern, in Canadabalsam einbettet)

6 Starke ist durch die Gestalt der Korner und mittels der Jodreaktion leicht erkennbar Dabei ist zu bemerken, daß auch verschiedene andere Stoffe durch Jod blau bis violett gefarbt werden, wie Amyloid, Saponarin, Cholsaure, Narcein, essigsaures Lanthan bas Praseodymacetat Zinkcarbonat usw Eventuell kann noch das Verhalten zu verdunnten Sauren und Fermenten (Malzauszug[733a], Speichel) herangezogen werden wobei zunachst (die in Alkohol unloslichen) Dextrine entstehen, von welchen einige bekanntlich durch Jod rot gefarbt werden

III Quantitative Bestimmung des Traubenzuckers[734]

Die Methoden sind vor allem fur kleine Mengen Blut ausgearbeitet wir begnugen uns mit der Anfuhrung der Prinzipien

---

[733] H Ambronn, Koll-Ztschr 13 (1913) 200 — Eine bewahrte Vorschrift zur Darstellung von Schießwolle ist die folgende Man bereitet zwei Nitriergemische, die durch Zusammengießen von je 50 cm³ konzentrierter Salpetersaure und 150 cm³ konzentrierter Schwefelsaure erhalten werden Die zu nitrierende Baumwolle (z B einige Gramm Brunssche Watte aus der Apotheke) wird eine halbe Stunde bei 100⁰ getrocknet und im Exsiccator erkalten gelassen Hierauf kommt sie zuerst in das eine Nitriergemisch, wo man sie mittels eines dicken Glasstabes mit der Saure durchknetet Nach einigen Minuten bringt man sie in das zweite Gemisch worin sie 24 Stunden bleibt Dann wird einige Stunden in fließendem Wasser gewaschen, mit Sodalosung einige Minuten gekocht nochmals grundlichst gewaschen und bei gewohnlicher Temperatur getrocknet Die Nitriergemische kann man aufbewahren und wiederholt benutzen nur muß dies immer in der gleichen Reihenfolge geschehen

[733a] Uber eine Mikromethode der Amylasebestimmung s C 1920 I 2025 Uber andere Fermentwirkungen P Rona C Ch-Ztg 39 1920 64

[734] Vgl die bekannten Werke Bang Mikromethoden zur Blutuntersuchung, Munchen und Wiesbaden 1922, Pincussen Mikromethodik Leipzig 1923, Mandel und Steudel Minimetr Methoden der Blutuntersuchung, Leipzig und Berlin 1924, Hoppe-Seyler-Thierfelder 734, 844 Literatur uber Mikrozuckerbestimmungen mit Hinweglassung der Autorennamen C 1915, I 1185, 1344, 1916 I 37 585, 1043 1198, II 111, 162 1917, I, 134 1918, II, 72, 224 225, 406 1919 II 84 474 475, IV 719 1920, II, 722, IV, 4, 461, 462, 568 1921, II, 775, 951, 95., IV, 229, 320 772 95-1056 1922, II, 238, 732, 977, IV, 15, 576, 530, 739 1923 II 713 1237, IV 354 490, 635 1924, I, 505, 1423, 1568, 2388, 2477, 2725, 2896, II 91 92 1522 1925 I, 140 1926, I, 184, 451, 452, 991, 1465, 2026

1 Methode von Folin und Wu Das enteiweißte Blut wird mit alkalischer Kupfertartratlosung gekocht, das gebildete Kupferoxydul mittels Phosphormolybdansaure aufgelost, wobei diese in eine blaue Verbindung ubergeht, deren Menge durch Vergleich, d h colorimetrisch ermittelt wird Eine Modifikation des Verfahrens ruhrt von Fontes und Thivolle her

2 Methode von J Bang Das auf einem Filtrierpapierblattchen aufgefangene und gewogene Blut wird mittels Uranylacetat enteiweißt, wobei der Zucker in Losung geht Man versetzt mit alkalischer Kupferlosung und bestimmt das reduzierte Oxydul jodometrisch

3 Methode von Hagedorn und Jensen Das eiweißfreie Blutfiltrat wird mit alkalischer Ferricyanidlosung behandelt, das durch den Zucker reduzierte Ferrocyanid wird als Zinkverbindung ausgefallt und der Uberschuß an Ferricyanid jodometrisch ermittelt

4 Wenn wir ferner bemerken, daß auch weitere Oxydationsmittel, wie Chromsaure oder Hypojodit vorgeschlagen wurden, so ist damit die Mannigfaltigkeit der Methoden noch nicht erschopft Bei den colorimetrischen Verfahren kann Pikrinsaure als oxydierendes Agens dienen, dessen Rotfarbung verwertet wird — Uber Mikropolarisation siehe § 32

2. Klasse: Isocyclische Verbindungen.

§ 65. Benzol-Kohlenwasserstoffe, ihre Halogen- und Nitroderivate.

1 Kohlenwasserstoffe a) Die Uberfuhrung in Nitrosubstitutionsprodukte wird im Spitzrohrchen vorgenommen Man arbeitet unter moglichstem Anschluß an ein bewahrtes Rezept[735] Z B wird Benzol mit dem doppelten Volumen einer Mischung von annahernd gleichen Raumteilen konzentrierter Schwefelsaure und konzentrierter Salpetersaure behandelt, mit Wasser verdunnt und mit Ather ausgeschuttelt Der atherische Auszug wird, evtl nach vorangegangenem Zentrifugieren, mittels einer ausgezogenen Capillare in ein zweites Spitzrohrchen uberfuhrt und daselbst auf dem Wasserbad eingedampft Das hinterbleibende Tropfchen kann am Geruch erkannt oder zu Anilin reduziert und als solches nachgewiesen werden Mikrosiedepunktbestimmung des getrockneten Tropfens nach § 15

b) Die Sulfurierung geschieht durch Erhitzen in der zugeschmolzenen Capillare

c) Die Oxydation der Seitenketten zu Carboxylgruppen wird im einzelnen ebenfalls dem speziellen Fall angepaßt werden mussen Um keine Verluste zu erleiden, kann man in zugeschmolzenen Gefaßen arbeiten, tritt Druck auf, so wahlt man sie nicht zu klein, z B sind Kugelchen geeignet, wie sie bei der Elementaranalyse (von Flussigkeiten) Anwendung finden, nur kann man ihnen eine großere Wandstarke geben Aus $^1/_{10}$—$^1/_2$ mg Toluol[735a] oder Athylbenzol wird man leicht eine schone Krystallisation von Benzoe-

---

[735] Vgl Praktikum S 141 [735a] Daselbst S 149

saure erhalten, das Erhitzen der Kugelchen geschieht nach S 32 im Amylbenzoatdampfbad

Benzol und seine Homologen losen Jod mit himbeerroter Farbe Besondere mikrochemische Kennzeichen sind nicht bekannt

2 Fur die Halogensubstitutionsprodukte kennen wir ebenfalls keine mikrochemischen Reaktionen, man wird sie fur den speziellen Fall ausarbeiten mussen Namentlich sei auf die Oxydierbarkeit der im Kern substituierten Homologen des Benzols aufmerksam gemacht, wobei halogenisierte Benzoesauren usw entstehen #

Als eine besonders empfindliche Reaktion ist die Einwirkung des Benzotrichlorids C_6H_5 CCl_3 auf aromatische Basen bei Gegenwart von Chlorzink zu erwahnen Dabei reagieren die tertiaren Basen, z B Dimethylanilin, am leichtesten, die sekundaren, z B Methylanilin, schwerer und die primaren, z B Anilin, am schwersten Im ersten Falle entsteht bekanntlich ein smaragdgruner Farbstoff, im zweiten ein blaugruner, im letzten ein violetter Zur Ausfuhrung bringt man z B das Dimethylanilin in ein Spitzrohrchen, setzt ein Kornchen wasserfreies Chlorzink zu, erwarmt auf 100° und fugt endlich Benzotrichlorid hinzu, die Bildung des Malachitgruns erfolgt in wenigen Augenblicken, es kann etwa zu einem Farbeversuch mit Schafwolle verwendet werden (Vorlesungsversuch)

3 Das gemeinsame Kennzeichen der Nitrosubstitutionsprodukte ist die Umwandelbarkeit in die Amidoverbindungen Als Reduktionsmittel eignen sich Natriumamalgam, Zinn und Salzsaure sowie Zinnchlorur und Salzsaure, ferner Zinkstaub und Essigsaure, auch die elektrolytische Reduktion ist anwendbar Hat man fremde Stoffe in die Losung gebracht, so ist sie zuerst alkalisch zu machen und hierauf mit Ather auszuschutteln[736] Fur kaufliches Dinitrotoluol hat Bolland die Brechungsindices zu 1 43 und 1,95 angegeben[737] Die große Differenz ist bemerkenswert Behrens[738] empfiehlt Natriumamalgam man bringt ein Klumpchen auf den Probetropfen, welches ihn vollig bedeckt fugt zuerst ein wenig Alkohol, spater Salzsaure in kleinen Portionen hinzu und erzielt in einigen Minuten die vollige Reduktion Auch amalgamiertes Aluminium gibt gute Resultate

Spezielle Reaktionen sind nicht bekannt #

§ 66 Aminoderivate der Benzolkohlenwasserstoffe

I Allgemeines

Fur die Basen der aromatischen Reihe hat H Behrens[739] eine Reihe von Reaktionen angegeben Vieles gilt nicht bloß fur die Basen der Benzolreihe, sondern auch fur die der weiteren Reihen

a) In einzelnen Fallen kann die Abscheidung der Basen in freiem Zustand zur Charakteristik dienen, z B bei p-Toluidin[740] Bemerkenswerte Salze bilden namentlich

---

[736] Uber Dinitrobenzol vgl O Lehmann, Mol-Phys I 205, 402, II 542 Abb v Trinitrotoluolkrystallen in dem Anm 689 zitierten Werk Chamots Seite 52

[737] l c [738] Behrens-Kley, O A 64

[739] Fr 43 (1904) S 333 ff [740] Behrens-Kley, O A 107

b) Ferrocyanwasserstoff, zumal mit tertiaren und quartaren Basen[741]

c) Platinchlorid

d) Wenn die Mischung von salzsaurem Salz und Platinchlorid nicht krystallisiert, so hilft in sehr vielen Fallen der Zusatz von Jodnatrium, wodurch die intensiver gefarbten, schwerer loslichen und oft charakteristischen Jodoplatinate entstehen Wir erwahnen hierzu Anilin, o- und p-Toluidin, m-Xylidin, Methyl- und Dimethylanilin, Diphenylamin, Acetanilid

e) Ahnlich kann Goldchlorid, evtl nach Zusatz von Bromnatrium verwendet werden

f) Schwefelsaure, zumal fur p-Diamine

g) Salpetersaure und Oxalsaure fur Basen der Anilinreihe[742]

h) Viele Basen bilden gut krystallisierende Quecksilberchloriddoppelverbindungen

i) Kaliumwismutjodid

k) Brechweinstein

l) In einzelnen Fallen konnen Chinone oder Chloranil angewendet werden, erstere z B bei Benzylamin, o-Phenylendiamin und p-Amidodimethylanilin, letzteres bei Anilin-, o- und p-Toluidin, m-Xylidin, Dimethylanilin

m) Brenztraubensaure reagiert mit o-Phenylendiamin, Phenylhydrazin, Diphenylhydrazin (Vgl S 217)

n) Uber Anilinverbindungen von Kobalt-, Nickel-, Kupfersalzen u a s O Lehmann[743]

Die primaren Basen sind noch durch die Carbylaminreaktion ausgezeichnet und durch die Fahigkeit, mit Schwefelkohlenstoff Senfole zu bilden (s § 56) Den sekundaren und tertiaren Basen kommen diese Reaktionen nicht zu Salpetrige Saure liefert mit primaren Basen in saurer Losung Diazoverbindungen, mit den sekundaren und tertiaren Basen entstehen Nitrosamine bzw Nitrosoverbindungen Viele Basen zeigen charakteristische Erscheinungen bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln, z B u a beim Zusammenbringen mit verdunnter Essigsaure und Bleisuperoxyd (Lauthsche Reaktion) Metaphosphorsaure fallt wasserige oder alkoholische Losungen von primaren Aminbasen und Diaminen der (aliphatischen und) aromatischen Reihe, Imid- und Nitrilbasen bilden hingegen losliche Metaphosphate Die Basen konnen auch in Ather gelost und mit der konzentrierten wasserigen Losung der Saure geschuttelt werden Ein Uberschuß von Metaphosphorsaure ist zu vermeiden, da er die Niederschlage losen kann Durch eine Reihe schoner Reaktionen sind zumal die Diamine ausgezeichnet[744]

Zur Trennung der Basen der aromatischen Reihe benutzt Behrens Benzolsulfochlorid die Benzolsulfamide der primaren Basen werden durch einen Uberschuß von Natronlauge in Losung gebracht (A), wahrend sich die der sekundaren und tertiaren Basen als dickflussige Masse abscheiden Man lost sie in Benzol und schuttelt mittels verdunnter Salz-

---

[741] E Fischer, A 190 (1878) 184

[742] O Lehmann, Mol-Phys II, 542

[743] Mol-Physik I, 516 und die Tabellen

[744] Vgl Behrens-Kley, O A 128 und H Meyer, O A 970 ff

säure die tertiären Basen aus. Aus der Lösung A werden die Sulfamide mit Salzsäure gefällt und durch Schütteln mit Benzol gesammelt. Die Verseifung geschieht durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 150—160°. Die Methode ist indes nicht ganz allgemein anwendbar, z. B. wird Diphenylamin von Benzolsulfochlorid nicht angegriffen[745].

II. Besondere Reaktionen.

1. Anilin[746]. a) Bildet ein farbloses Öl, welches einen charakteristischen Geruch besitzt, sich in 30 Teilen Wasser löst und selbst etwa $^1/_{22}$ an Wasser aufnimmt. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

b) Das Jodoplatinat bildet schwarze Einzelkryställchen und Sterne, erstere besitzen rechteckigen bis quadratischen Umriß.

c) Ein Tropfen konzentrierte Schwefelsäure und ein Körnchen Kaliumbichromat erzeugen Blaufärbung.

d) Ein Spänchen Fichtenholz (einige Zellen genügen) färbt sich gelb, wenn man es mit einer Lösung von Anilin in verdünnter Schwefelsäure zusammenbringt. (Die Toluidine und viele andere Homologe geben die Reaktion ebenfalls.)

e) Bromwasser liefert einen rötlichweißen Niederschlag von Tribromanilin: feine, unter dem Mikroskop ungefärbte Nadeln; sie erscheinen in größeren Dimensionen, wenn man ein Tröpfchen Alkohol zusetzt.

f) Jodjodkalium und Natriumsulfat geben „Anilinherapatit", bräunlichrote rhomboidale Tafeln ohne Dichroismus[747]. Die Reaktion kann so ausgeführt werden, daß man mit verdünnter Schwefelsäure in das Sulfat verwandelt, die Krystalle mit Papier trocken saugt, Jodjodkaliumlösung hinzufügt und rasch beobachtet.

g) Über Umwandlung in Rosanilin s. u. § 74.

h) Mischt man winzige Tröpfchen von Anilin und Phenylsenföl, so tritt in Kürzem die Erstarrung zu krystall. Thiocarbanilid ein.

2. Methylanilin bildet ein von dem Anilinsalz etwas verschiedenes Jodoplatinat[748], zur sicheren Kennzeichnung dürfte wohl die Umwandlung in die Acetylverbindung (halbstündiges Erhitzen mit der doppelten Menge Eisessig) geeigneter sein, ihr Schmelzpunkt liegt bei 101—102°.

3. Dimethylanilin. a) Scharf basisch riechendes Öl, schwer krystallisierende Salze liefernd. Das Jodoplatinat bildet schwarze, rhomboidal umgrenzte Prismen.

b) Reaktion mit Benzotrichlorid siehe dieses (S. 233).

c) Reaktion mit Chloranil[749]: man mischt die beiden Stoffe unter Vermittlung von etwas Benzol als Lösungsmittel und erhält

---

745 Fr. **43** (1904) 333.
746 Über Darstellung s. Praktikum S. 141.
747 Behrens, Chem.-Ztg. Rep. 1901, 114.
748 Behrens-Kley, O. A. 116, daselbst Abbildung.
749 Behrens, Fr. **43** (1904) 338.

lange flachprismatische Krystalle von hervorragendem Pleochroismus, tiefblau-hellgrau Dickere Individuen sind undurchsichtig[750]

d) Diazobenzolsulfosaure bildet den bekannten Farbstoff „Helianthin" oder „Methylorange", in alkalischer Losung gelb, in saurer rot, daraus in roten Nadeln und Blattchen krystallisierend Durch Kochsalz leicht aussalzbar Wird beim Zerreiben rot, beim Anhauchen wieder gelb[751]

c) In 10%iger Salzsaure gelost und mit Natriumnitrit versetzt gibt Dimethylanilin die Salzsaure-Verbindung des p-Nitrosodimethylanilins in hellgrunen pleochroitischen Nadeln

4 Diphenylamin bildet angenehm blumenartig riechende Blatter, die sich in Wasser nicht, leicht in den gebrauchlichen organischen Solventien losen Seine Losung in konzentrierter Schwefelsaure wird durch Spuren von Nitraten (oder anderen Oxydationsmitteln) intensiv blau gefarbt Die Empfindlichkeit und Sicherheit dieser Reaktionen machen weitere Angaben entbehrlich

5 Acetanilid (Antifebrin) bildet rhombische Blatter, die aus heißem Wasser umkrystallisiert werden konnen Haufig erhalt man hierbei zuerst Tropfchen, welche erst nach einer Weile erstarren Identifizierung durch Verseifung mittels Lauge Das Anilin wird abdestilliert und wie oben nachgewiesen, die Essigsaure mittels Phosphorsaure ausgetrieben und im Destillat als Uranylnatriumsalz erkannt Bei Krystallisation aus dem Schmelzfluß wird zunachst eine labile, anscheinend monokline Modifikation erhalten[752]

6 Die Toluidine sind durch eine Reihe von Erkennungsformen ausgezeichnet, von welchen erwahnt werden konnten die Jodoplatinate von o- und p-Toluidin, das Oxalat des p-Toluidins, das Nitrat des o-Toluidins, ferner die Verbindungen der genannten Basen mit Chloranil[753] Kaliumbichromat und konzentrierte Schwefelsaure geben mit der Orthoverbindung eine blaue Farbung (wie Anilin), mit der Metaverbindung eine gelbbraune und mit der Paraverbindung eine gelbliche Jodjodkalium und Schwefelsaure (oder Sulfate) liefern braune Tafeln von starkem Pleochroismus[754] (vgl Anilin)

7 Benzylamin gibt beim Zusammenbringen mit α-Naphthochinon (in Benzol oder Eisessig[755]) mennigrote, nicht dichroitische

---

[750] Das Praparat wird (etwa zu Demonstrationen) stets frisch dargestellt In „Wiesein", dem bekannten Klebmittel der Mikrotechnik (Bezugsquelle Th Schroter, Leipzig-Connewitz) eingebettet, kann man es einige Tage lang aufbewahren [751] Hantzsch, B **48** (1915) 167

[752] O Lehmann, Mol-Physik I, 199, 626 Abb d Krystalle Mayrhofer, Z d Allg osterr Apoth-Ver 1918, Nr 6 Uber Nachweis s auch Tunmann, C 1917, II, 137, 499 Darstellung usw s Praktikum S 143

[753] Behrens, Fr **43** (1904) 338

[754] Behrens, Chem-Ztg Rep 1901, 114

[755] Behrens, Fr **43** (1904) 333

Prismen und Schwalbenschwanzzwillinge, auch Nadelbuschel und Wetzsteine Eine empfindliche und charakteristische Reaktion Es ist nur zu beachten, daß das Auftreten der Krystalle oft eine Zeitlang auf sich warten laßt, weshalb sich Impfung mit der Vergleichsprobe empfiehlt

§ 67. Diazoverbindungen[756] und Hydrazine.

1 Die Mikrochemie wird etwa die folgenden Reaktionen benutzen

a) Umwandlung in Phenol durch Kochen mit Wasser Im einfachsten Falle (Anilin → Diazobenzol → Phenol) wird der Nachweis mittels Brom (s u) angebracht sein

b) Einwirkung eines tertiaren Amins, z B Dimethylanilin liefert eine Amidoazoverbindung (Farbstoff), welche mittels Chlornatrium ausgesalzen und in saurem Bade zu Farbeversuchen (Schafwolle) verwendet werden kann

c) Mit m-Diaminen erhalt man ebenfalls Farbstoffe („Chrysoidine")

d) Phenole, z B Resorcin, β-Naphthol u a bilden Oxyazoverbindungen, die gleichfalls Farbstoffe sind Man „kuppelt" in alkalischer Losung, d h bei Gegenwart von Soda

Die Reaktionen b, c, d konnen z B mit Diazobenzol(sulfat), besser mit p-Diazobenzolsulfosaure oder auch mit „R-Salz" [Na-Salz der β-Naphthol-Disulfosaure R (2, 3, 6)] ausgefuhrt werden

2 Hydrazine Die wesentlichsten Kennzeichen der Hydrazine sind das Reduktionsvermogen (alkalische Silberlosung) und die Fahigkeit, krystallisierende Kondensationsprodukte mit Aldehyden und Ketonen bzw Kohlenhydraten zu bilden

Phenylhydrazin Farbloses, an der Luft braun werdendes Ol von schwachem, charakteristischem Geruch In Wasser wenig loslich, leicht in Alkohol usw Zu den Versuchen dient das salzsaure Salz

a) Furfurol und Natriumacetat erzeugen erst eine milchige Trubung, bald bilden sich blatterige Krystalle von rechteckigem sechseckigem oder unregelmaßigem Umriß Wegen der zarten Konturen empfiehlt sich beim Durchsuchen des Tropfens die Anwendung gekreuzter Nicols

b) Chloralhydrat und Natriumacetat bilden farblose Nadeln die sich nach einiger Zeit gelb und braun farben Gerade Auslöschung, Subtraktionsfarben in der Langsrichtung[757]

c) Reaktion mit Brenztraubensaure s S 217

§ 68. Sulfosäuren.

Benzolsulfosaure Speziell mikrochemische Reaktionen sind nicht bekannt, doch wird angegeben[758], daß eine Reihe von Salzen krystallisiert z B das Bariumsalz in Blattchen oder Tafeln das Zinksalz in sechsseitigen Tafeln, das charakteristische Kupfersalz in hellblauen Tafeln Fur

Sulfanilsaure, p-Amidobenzolsulfosaure und Diazobenzolsulfosaure gilt Ahnliches #

---

[756] Uber Amidoazobenzol, s O Lehmann, Mol-Physik, I 305 307 359, II 542

[757] Behrens, Fr 43 (1904) 343 [758] S Beilsteins Handbuch

§ 69. Phenole[759]

1. Allgemeine Kennzeichen.

a) Die Phenole sind unzersetzt flüchtig.

b) Sie reagieren meist neutral, lösen sich leicht in Laugen und werden aus diesen Lösungen evtl. durch Kohlensäure oder Ammoniumcarbonat ausgeschieden.

c) Mit Chinonen entstehen Additionsprodukte (Chinhydrone), welche häufig charakteristisch gefärbt und von lebhaftem Pleochroismus sind.

d) Mit Diazobenzolsulfosäure entstehen Oxyazokörper, s. o.

Gruppenkennzeichen. a) Viele Phenole, zumal die mehrwertigen, sind kräftige Reduktionsmittel. Um dies im gegebenenen Fall festzustellen, benutzt man das schon erwähnte Gemisch von Chinolin, verdünnter Salzsäure und Ferricyankalium, welches Kuboide und Kreuze von ferrocyanwasserstoffsaurem Chinolin abscheidet (s. S. 222), wenn man z. B. Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin oder Orcin hinzubringt. Soll in alkalischer Lösung geprüft werden, so benutzt Behrens ein Gemisch von Soda und Chlorsilber, wobei sich letzteres rostrot färbt.

b) Eisenchlorid[760] gibt mit zahlreichen Phenolen Farbreaktionen, z. B. mit Phenol (violett), p-Kresol (blau), Brenzkatechin (grün), Resorcin (dunkelviolett), Hydrochinon (blau, vorübergehend), Pyrogallol (braun, nach Sodazusatz rotviolett), Phloroglucin (violblau).

c) Bleiacetat fällt Brenzkatechin und Pyrogallol weiß. Auch konzentrierte Lösungen von Hydrochinon werden nach einer Weile gefällt, ebenso solche von Phloroglucin und Orcin.

d) Calciumhydroxyd fällt Brenzkatechin, Pyrogallol, Guajacol und Phloroglucin. Die Niederschläge sind häufig krystallinisch, z. B. bei Brenzkatechin (farblose Spieße, zu Sternen gruppiert). Man bringt je ein Körnchen Brenzkatechin und Calciumacetat auf den Objektträger und verbindet sie durch einen Tropfen Ammoniak.

e) Brom fällt außer gewöhnlichem Phenol namentlich die m-Dioxybenzole.

f) Reaktion von C. Liebermann. Mit salpetriger Säure und wasserentziehenden Mitteln bilden die einwertigen Phenole mit nicht substituierter Parastellung und die mehrwertigen Phenole der Metareihe schön gefärbte Farbstoffe (Dichroine), die oft Fluorescenz und Dichroismus zeigen. Man löst Kaliumnitrit unter Schütteln in der 20fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure auf und bringt die Substanz in wässeriger oder konzentriert schwefelsaurer Lösung mit dem vierfachen Volumen des Reagens zusammen. Durch vorsichtiges Eingießen in Wasser kann man den Farbstoff fällen und hierauf in schwach essigsaurer, verdünnt alkoholischer Lösung zu einem Färbeversuch verwenden (Seide). Thiophen gibt eine ähnliche Reaktion.

Über quantitative Bestimmung s. Folin und Denis[760a].

Über Trennung von Phenolen vgl. Behrens l. c.

---

[759] Vgl. Behrens, Fr. 42 (1903) 141.

[760] Vgl. z. B. H. Meyer, O. A. 615 ff.

[760a] C. 1912, II, 1239, C. 1915, II, 1220, C. 1917, I, 826.

II Einzelreaktionen[761]

Einwertige Phenole und deren Derivate.

1 Phenol a) Bromwasser oder Bromdampfe fallen weißes „Tribromphenolbrom“ Feine Nadeln, oft buschelig gruppiert, bei der Einwirkung von Bromdampf bilden sie ein zusammenhangendes Hautchen, welches sich mit einiger Vorsicht[762] leicht auswaschen laßt Natriumamalgam regeneriert Phenol

b) Millons Reagens[763] gibt beim Kochen einen gelben Niederschlag, der sich in Salpetersaure mit intensiv roter Farbe lost

Beide Reaktionen sind sehr empfindlich, jedoch nur bedingungsweise charakteristisch So fallt Brom auch Kresol, Thymol und Guajacol und die Farbung mit Millons Reagens tritt ein bei m- und p-Kresol und bei zahlreichen Phenolderivaten, z B bei Tyrosin

c) Ein mit Salzsaure befeuchtetes Spanchen Fichtenholz farbt sich mit Phenol grunblau

2 Pikrinsaure, symm Trinitrophenol a) Hellgelbe Blatter aus Wasser, rhombische Saulen aus Ather, von intensiv bitterem Geschmack Brechungsindices 1,56, 1,95[764], der große Unterschied ist bemerkenswert Hemimorph[765] Farbt Wolle und Seide rein gelb, die Fasern schmecken, in nicht zu kleiner Menge angewandt, ebenfalls deutlich bitter[766]

Beim Erhitzen mit Wasser im offenen Gefaß verflussigt sich reine Pikrinsaure nicht Verpufft beim Erhitzen fur sich, einzelne Salze verpuffen lebhaft, z B Bariumpikrat

b) Unter den schwerloslichen Metallsalzen erwahnen wir die Kaliumverbindung[767], Behrens empfiehlt auch noch das Ammon- und das Thallosalz[768]

---

[761] Uber eine Reihe von Farbenreaktionen fur einige Phenole arom Sauren Aldehyde, Traubenzucker Pyrrol und Anilin vgl Crato Z f w Mikroskopie XI, 110 S auch Formanek und Knop Z f 56 (1917) 273

[762] Uber anzuwendende Maßregeln vgl Behrens Mikrochemische Technik S 37

[763] Eine Losung von Mercurinitrat welche salpetrige Saure enthalt zur Darstellung kann man z B 1 Raumteil Quecksilber mit 9 Raumteilen konzentrierter Salpetersaure (1 42) erst in der Kalte dann in gelinder Warme zusammenbringen und nach beendeter Reaktion mit dem gleichen Volumen Wasser verdunnen Wenn das Reagens beim Aufbewahren seine Brauchbarkeit verliert kann es durch Zusatz von etwas Kaliumnitrit wieder aufgefrischt werden Krasser Sitz-Ber d Wien Akademie d W 1886 94 (math naturw Kl) I 118 S a Deniges C 1926 I 3171

[764] Bolland, l c

[765] O Lehmann, Mol-Phys I, 296 340

[766] Die gelben Fasern sollen beim Kochen mit Cyankaliumlosung rot werden P Grelot, C 1916, II, 254 Das ist insofern richtig als man tatsachlich eine Rotfarbung beobachtet, der Farbstoff wird aber von der Seidenfaser schon nach kurzem Waschen großenteils abgegeben

[767] Haushofer, 58 S a Patschovsky Anm 473

[768] Behrens-Kley, O A 63

c) Von weiteren mehr oder weniger charakteristischen Pikraten erwähnen wir das Guanidin- (§ 63), das Methylaminsalz (§ 56) und etwa noch die sehr schwer lösliche Acridinverbindung (§ 78).

3. p-Kresol. Brom fällt Tröpfchen des Bromderivats, die schwer krystallisieren, durch Einwirkung von Salpetersäure kann man rote Körner der Dinitroverbindung erhalten[769].

4. Thymol[770] krystallisiert in rautenartigen Formen, deren spitzer Winkel 81° mißt, aber auch in Prismen. Brechungsindices 1,52, 1,54[771]. Überschmelzungserscheinungen sind häufig, namentlich in nicht reinen Lösungen. Als schöne Reaktion empfiehlt Behrens[772] die Überführung in Thymochinon bzw. in die Verbindung desselben mit Hydrochinon: man oxydiert mit Chromsäure bei Gegenwart von Essigsäure und schüttelt die erwärmte Lösung mit Benzol aus, die benzolische Lösung wird mit alkoholischer Hydrochinonlösung zusammenkrystallisieren gelassen. Es hinterbleiben trapezförmige und rechteckige Tafeln von schönem Pleochroismus (blaßgelb-dunkelrot).

Erwärmen einer wässerigen Thymollösung mit $^1/_2$ Vol. Eisessig und 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure erzeugt rotviolette Färbung (Robbert)[773].

5. Anhang. Phenoläther. Anisol und Phenetol sind etwas leichter flüchtig als Phenol (Siedepunkte 152, 172 gegenüber 183°) und in Wasser weniger löslich. Liegt eine Emulsion vor, in welcher man ihre Anwesenheit vermutet, so schüttelt man mit Benzol aus und behandelt den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme. Anisol wird violett gefärbt, Phenetol erst blaugrün, dann blau[769].

Mehrwertige Phenole.

6. Brenzkatechin krystallisiert in kurzen, farblosen, rhombischen Prismen und Rauten, die in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind. Sublimiert leicht, reduziert Silbernitrat in der Kälte. Über weiteres Verhalten siehe oben unter I d.

7. Resorcin bildet Stäbchen mit gerader Auslöschung[774], Brechungsindices 1,62 und 1,60. Durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 200° (evtl. unter Zusatz von etwas Chlorzink[775]) er-

---

769 Behrens, Fr. 42 (1903) 149, 150.

770 Behrens-Kley, O. A. 34.

771 Bolland, l. c.

772 l. c.

773 Beilsteins Handbuch.

774 Nach Bolland, l. c. Die gegenteilige Angabe von Behrens (org. T., I. S. 20) dürfte auf einem Versehen beruhen, da die Krystalle nach Groth rhombisch sind, ich habe ebenfalls stets gerade Auslöschung beobachtet. S. auch O. Lehmann, Mol.-Physik, I, 298, 307, 340, 381, 682, II, 542.

775 H. Meyer, O. A. 641, 769.

halt man Resorcinphthalein (Fluorescein), das bekanntlich in alkalischer Losung intensiv gelbgrun fluoresciert und infolgedessen — namentlich bei Zuhilfenahme des Ultramikroskops — den Nachweis von sehr kleinen Mengen erlaubt[776] (Benzo-) Chinon (mit Benzol und etwas Alkohol) liefert ein Chinhydron, das rechtwinkelige Tafeln bildet und kraftigen Pleochroismus (gelb-rot) zeigt[777]

8 Hydrochinon Lange hexagonale Stabchen (mit gerader Ausloschung) oder monokline Blattchen Sublimiert in einer labilen Modifikation, welche dunne Blattchen mit einem spitzen Winkel von 42° bildet Aus Wasser erhalt man die stabile Modifikation in Nadeln[778] Charakteristisch ist die Uberfuhrung in Chinhydrone, die durch Zusatz von Chinon, Alkohol und Benzol leicht gelingt, ihr Pleochroismus laßt sich wie folgt angeben Benzochinon braun-schwarz, α-Naphthochinon blaßgelb-rot Oxydationsmittel liefern je nach dem Grade der Einwirkung entweder Chinhydron oder Chinon

9 Pyrogallol Feine Blattchen, in Wasser, Alkohol und Ather leicht loslich Brechungsindices 1,72 und 1,49[779] Die alkalische Losung braunt sich sehr schnell unter Absorption von Sauerstoff Die wasserige Losung wird durch oxydierten Eisenvitriol blauschwarz gefarbt Das Chinhydron mit Benzochinon bildet kleine Stabchen, Pleochroismus schwarz-gelb[780]

10 Phloroglucin farbt ein mit Salzsaure benetztes Fichtenspanchen intensiv violett Durch gelindes Erwarmen kann man die Reaktion sehr beschleunigen (Behrens), sie ist charakteristisch und empfindlich und laßt weitere Reaktionen, z B die Bildung schoner Chinhydrone entbehrlich erscheinen Die botanische Mikrochemie benutzt eine Losung von Vanillin, absolutem Alkohol, Wasser und konzentrierter Salzsaure (0,005 g 0,5 g 0,5 cm³ 3,0 cm³), man erhalt damit eine hellrote, spater violett werdende Farbung[781]

Anhang Chinone 1 (Para-)Benzochinon a) Bildet gelbe, meist kleine Stabchen, die sich in Wasser schwer, leicht in Alkohol, Ather und Benzol losen und einen charakteristischen kratzenden Geruch besitzen Mit Wasserdampfen leicht fluchtig sublimierbar, farbt die Haut gelbbraun

b) Zu weiterer Charakteristik dienen die im vorigen Abschnitt besprochenen Chinhydrone, von welchen die mit Pyrogallol- Resorcin (und β-Naphthol) entstehenden von Behrens besonders empfohlen

---

[776] Vgl jedoch § 71, 16

[777] Die Reaktionen gelten nur fur die reinen Praparate Ein Gemisch von Hydrochinon und Resorcin gibt mit Benzochinon blaue Krystalle Behrens, Fr **42** (1903) 147

[778] O Lehmann, Z f Krystallogr **1**, 44, 127

[779] Bolland, l c

[780] Behrens, l c

[781] Lindt, s Schneider-Zimmermann 265 und Richters Referat S 225 Uber Vorsichtsmaßregeln s C G Schwalbe, Z ang Ch **31** (1918) 54

werden Ebenso bildet salzsaures o-Phenylendiamin eine in schiefwinkeligen Prismen krystallisierende Verbindung mit deutlichem Pleochroismus (rotbraun-schwarzbraun) Bei Ausfuhrung der Reaktion arbeite man in wasseriger Losung und setze ein Kornchen Natriumacetat zu, um die freiwerdende Salzsaure abzustumpfen[782] Reduktionsmittel, z B Schwefelwasserstoff, liefern je nach der Menge Hydrochinon oder Chinhydron

2 Chloranil, Tetrachlorchinon Gelbe Rauten und Tafelchen von kraftiger Polarisation Unloslich in Wasser, wenig in Alkohol, leichter in Ather oder Benzol Sublimiert ohne zu schmelzen Kalilauge lost es mit Purpurfarbe und bildet das Salz $C_6Cl_2O_2(OK)_2+H_2O$, das in pleochroitischen Nadeln krystallisiert Charakteristisch ist die Reaktion mit Dimethylanilin (s S 235)

§ 70. Aromatische Alkohole, Aldehyde und Ketone[783].

Alkohole Benzylalkohol ist durch Umwandlung in Aldehyd und Saure zu charakterisieren Man verwendet das § 56 angegebene Oxydationsgemisch

Aldehyde. Die allgemeinen Kennzeichen decken sich wesentlich mit den in der Fettreihe angegebenen (vgl § 57), doch treten Krystallfallungen in der aromatischen Reihe im allgemeinen bekanntlich leichter ein Zum Nitrieren benutzt man Salpetersaure vom sp G 1,5 (Benzaldehyd, Zimtaldehyd), seltener solche von 1,2 (Vanillin) p-Nitrophenylhydrazin ist auch in der aromatischen Reihe ein vorzugliches Reagens

1 Benzaldehyd a) Farbloses Ol von angenehmem Bittermandelgeruch In 300 T Wasser loslich, leicht loslich in Alkohol und Ather, mit Wasserdampfen leicht fluchtig

b) Das Phenylhydrazon ist aus wasserig-alkoholischer Losung zu erhalten und bildet gelbe Nadeln und schmale, langliche Blattchen, die unter 34° ausloschen[784]

c) Semicarbazid gibt farblose, schiefwinkelige Stabchen, welche gerade Ausloschung und Subtraktionsfarben in der Langsrichtung zeigen

d) Beim Erhitzen mit wasserfreiem Chlorzink und Dimethylanilin auf 100° findet Kondensation zu Leukomalachitgrun statt, dasselbe wird erkannt, indem man mit verdunnter Salzsaure aufnimmt und mit einer Spur Bleisuperoxyd zu Malachitgrun oxydiert

e) Uber Mikrobestimmung von Chlor und Schwefel in Benzaldehyd s O. Wagners Abhandlung[784a]

2 Vanillin[785] bildet farblose monokline Prismen, wenig in Wasser loslich, leicht in Alkohol und Benzol Reagiert sauer, zerlegt Carbonate, sublimiert leicht Von sehr charakteristischem

---

782 Behrens, Fr 43 (1904) 341
783 Vgl Behrens, Chem-Ztg 1902, 1125, 1152, 1903, 1105
784 Vgl Praktikum 149 784a Z angew Chem 38 (1925) 1068
785 Behrens, Chem-Ztg 1902, 1127

Geruch. Eisenchlorid gibt eine blaue Färbung, erwärmt man das Gemisch, so entstehen farblose Nadeln und Sterne von Dehydrovanillin, das sich aber oft erst nach langer Zeit abscheidet, da es gerne übersättigte Lösungen bildet[786]. Das Vanillin ist durch viele Färbungsreaktionen ausgezeichnet. Molisch bevorzugt eine 4%ige Lösung von Orcin[787], benetzt man Vanillin damit und fügt konzentrierte Schwefelsäure zu, so entsteht eine lebhafte Rotfärbung. Vanillinkrystalle werden durch Metadiamidobenzol gelb und durch Molischs Coniferinreagens[788] karminrot. — Das Semicarbazon krystallisiert leicht.

Ketone unterscheiden sich von den Aldehyden dadurch, daß sie, wie bekannt, alkalische Silberlösung usw. nicht reduzieren.

3. Acetophenon. a) Farblose Krystallblätter, die bei Sommerwärme schmelzen und dann leicht flüssig bleiben. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig, von angenehmem Geruch.

b) Bromsalzsäure erzeugt farblose Nadeln und Sterne.

c) Pikrinsäure liefert eine gut krystallisierende Verbindung. Man bringt das Reagens in Substanz in den zu prüfenden Tropfen und erhält oft schon in wenigen Minuten, meist erst nach längerer Zeit, kurze Prismen mit dachförmigen Endflächen. Schiefe Auslöschung. Unter dem Mikroskop farblos, in größeren Mengen hell gelbgrün.

d) Das Semicarbazon bildet Nadeln, das Hydrazon Weidenblätter. Da das letztere mitunter schwer krystallisiert, verfährt man etwa folgendermaßen. Die Substanz wird in 50%iger Essigsäure gelöst und Phenylhydrazin (Base) hinzugefügt. Bei Anwesenheit von Acetophenon wird sofort oder nach einer Weile eine Tröpfchenfällung entstehen. Man mischt nun daneben Acetophenon mit Phenylhydrazin und Essigsäure, dampft zur Trockene ab und reibt den Rückstand mit einem Glasstäbchen, bis er trüb wird, d. h. krystallisiert. Mit dieser Probe wird die andere geimpft, worauf sich (Mikroskop) die Tröpfchen in Krystalle verwandeln.

e) Oxydation mit Kaliumpermanganat führt zu einem Gemisch von Benzoesäure und Benzoylameisensäure[789].

§ 71. Aromatische Säuren und ihre Derivate.

Die aromatischen Säuren bieten bei ihrem eminenten Krystallisationsvermögen eine Reihe schöner Merkmale für die Mikrochemie, viele Säuren können z. B. sublimiert werden. Sind

---

[786] Behrens, Mikrochem. Technik S. 54.

[787] Molisch, Mikrochem. d. Pflanze (1921) 161.

[788] Eine 20%ige Thymollösung in abs. Alkohol wird so lange mit Wasser verdünnt, als die Flüssigkeit klar bleibt, d. h. kein Thymol ausfällt. Hierauf wird Kaliumchlorat im Überschuß hinzugesetzt, mehrere Stunden stehen gelassen und filtriert. l. c. 189.

[789] Behrens, l. c.

die so erhaltenen Krystalle unscheinbar, so gewinnen sie oft beim Anhauchen oder Umkrystallisieren aus heißem Wasser Durch starke Sauren abgeschieden, erleiden sie mitunter nach kurzer Zeit charakteristische Umwandlungen (Salicylsaure, Protocatechusaure) Von den zur Kennzeichnung benutzten Verbindungen stehen die Silbersalze oben an, wir erwahnen die der Benzoe-, Anthranil-, Hippur-, Phthal- und Cinchoninsaure Als Neutralisationsmittel kann Natriumacetat gute Dienste leisten Auch Doppelsalze werden verwendet, wie nikotinsaures Silbermagnesium, chinolinsaures Silbercalcium, carbocinchomeronsaures Silbermagnesium Charakteristische Kupfersalze liefern u a Anthranil-, Picolin-, Chinolin- und Cinchoninsaure

Krystallisierte Thallosalze erhielt Behrens bei Cumar-, Terephthal-, Pyromellith-, Mellith- und Pyridinpentacarbonsaure, wovon sich die letztere wieder besonders geeignet zur Bildung von Doppelverbindungen erwies

Bei solchen Sauren, die auch basische Eigenschaften zeigen, leisten die Chloro- und Jodoplatinate gute Dienste, daneben noch Quecksilber- und Goldverbindungen

1 Benzoesaure a) Bildet, mittels Mineralsauren aus den Salzen abgeschieden, dunne, rektangulare oder quadratische Tafelchen, die dem monoklinen System angehoren Oft erscheinen diagonal verlaufende Rippen, auch feder- und sternformige Gebilde kommen vor Sie loschen, flach am Objekttrager liegend, in keiner Richtung vollig aus[790] Brechungsindices 1,62 und 1,645[791] Das Sublimat bildet gefiederte Buschel Benzoesaure ist mit Wasserdampfen fluchtig und erteilt ihnen einen eigentumlichen, kratzenden Geruch Dunne Beschlage verdunsten bei gewohnlicher Temperatur in einigen Stunden[792]

b) Silberbenzoat entsteht in den Losungen der freien Saure auf Zusatz von Silbernitrat und Natriumacetat Vorwiegend kurze Nadeln Aus ammoniakalischer Losung erhalt man farblose Blatter und Grashalme, auch feine Haare, die aus heißem Wasser umkrystallisiert werden konnen[793]

2 Benzoesaureanhydrid sublimiert leicht, das unscheinbare Sublimat bildet bei langerem Kochen mit Wasser Benzoesaure Erhitzen mit Dimethylanilin und Chlorzink liefert Malachitgrun

3 Benzamid krystallisiert aus heißem Wasser leicht in sehr dunnen, rechteckig umgrenzten Blattern, welche gerade Ausloschung und Subtraktionsfarbe in der Langsrichtung zeigen Von den

[790] Haushofer, 71
[791] Bolland, l c
[792] Nestler, Z f w Mikroskopie XXVI, 151 An charakteristischen Mikroreaktionen der Benzoesaure fehlt es wohl noch, gelegentlich kann die Uberfuhrung in Dinitrobenzoesaure nach Mohler (s u a Philippe, C 1912, I, 288) verwertet werden
[793] Haushofer, 72, Behrens-Kley, O A 365

Reaktionen des Benzamids sind gewiß viele zum mikrochemischen Nachweis geeignet Kocht man z B mit gelbem Quecksilberoxyd, so entstehen die Nadeln der Dessaignesschen Verbindung $(C_7H_6NO)_2Hg$ #

4 Hippursaure[794] bildet farblose rhombische Prismen, die in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht loslich sind Brechungsindices 1,60, 1,67[795] Loslich in Essigather Aus den Salzen ist sie mittels Chlorwasserstoff abzuscheiden Bei raschem Arbeiten kann sie auch sublimiert werden Die Formen sind mannigfaltig, am haufigsten erscheinen (aus heißem Wasser) lange Leisten mit einem spitzen Winkel von 57⁰ Gerade Ausloschung, Subtraktionsfarbe in der Langsrichtung Das Silbersalz, aus Saure, Silbernitrat und Ammoniak zu erhalten, bildet haarfeine, oft zu Buscheln gruppierte Nadeln, das Brucinsalz sechsseitige Blatter (aus Wasser), das Chininsalz kugelige Aggregate[796]

5 Anthranilsaure ist durch ihre Sublimierbarkeit, ferner durch ein gut krystallisierendes Silber- und Kupfersalz ausgezeichnet[797]

6 Zimtsaure Krystallisiert in monoklinen Prismen, welche sich in heißem Wasser, Alkohol und Ather losen Das unscheinbare Sublimat ist aus heißem Wasser umzukrystallisieren Man erhalt gegabelte Blattchen und kleine Rechtecke[798], auch Rauten und langliche Sechsecke Aus der geschmolzenen Saure erhielt O Lehmann[799] zunachst eine labile Nadelform, welche sich bald in die stabile Blatterform verwandelte Lost man Zimtsaure in Schwefelkohlenstoff und fugt Brom hinzu, so krystallisiert das „Dibromid" aus prachtvolle Blatterbuschel, die Individuen meist von rhomboidalem Umriß mit schiefer Ausloschung und einem spitzen Winkel von etwa 27⁰ Der Versuch wird in einer zugeschmolzenen Capillare oder im verkorkten Spitzrohrchen ausgefuhrt Tunmann[800] rauchert die auf den Objekttrager sublimierte Zimtsaure $^1/_2$ Stunde mit Bromdampf, fugt dann Schwefelkohlenstoff zu, bedeckt mit dem Deckglas und laßt krystallisieren

7 o-Nitrozimtsaure bildet feine Nadeln unloslich in Wasser schwerloslich in Alkohol Sublimierbar[801] Die Losung in konzentrierter Schwefelsaure farbt sich beim Stehen oder gelindem Erwarmen blau Die Saure kann mittels Eisenvitriol in ammoniakalischer Losung durch Erwarmen auf dem Wasserbad zu o-Amidozimtsaure reduziert werden Man zentrifugiert, zieht mittels einer capillaren Pipette ab sauert an und versetzt mit einem Uberschuß von Alkohol prachtvoll blaugrune Fluorescenz

---

794 Behrens-Kley, O A 372
795 Bolland, l c
796 Emil Fischer, B **32** (1899) 2470
797 Behrens-Kley, O A 366, uber das Bariumsalz s Haushofer Z f Krystallogr 1, 503
798 Behrens-Kley, O A 387
799 Mol-Physik I, 208, 377
800 Pflanzenmikrochemie (Berlin 1913) S 212, daselbst Abbildung von Zimtsaure- und Zimtsaurebromidkrystallen
801 Behrens-Kley, O A 388

8 Salicylsaure a) Farblose Nadeln, schwer in kaltem Wasser loslich, leichter in heißem, sehr leicht in Alkohol, Ather, Petrolather und Chloroform Brechungsindices 1,55, 1,75 Schiefe Ausloschung (etwa 38°)[802] Aus der konzentrierten weingeistigen Losung mittels Wasser fallbar Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen zu einem ziemlich charakteristischen Beschlag Aus den Salzen durch starkere Sauren, z B Essigsaure, abgeschieden, bildet sie in der Regel zuerst Nadelbuschel, welche nach kurzer Zeit in charakteristischer Weise in kurze dicke Prismen ubergehen[803]

b) Erhitzen mit Natronkalk liefert Phenol

c) Eisenchlorid, zur Losung oder zu den Krystallen hinzugefugt, gibt eine violette Farbung, die Reaktion erfordert die Abwesenheit von starkeren Sauren, Salicylate liefern die Farbung ebenfalls, man hat also bei vorsichtigem Neutralisieren sauerer Losungen genugenden Spielraum[803] Die Reaktion kann zur colorimetrischen Bestimmung dienen[803a]

9 Paraoxybenzoesaure bildet monokline Prismen, welche 1 Mol Krystallwasser enthalten, sie ist evtl durch Reaktion b), die auch ohne Natronkalk eintritt, und das Ausbleiben von c) zu erkennen Unloslich in Chloroform

10 Tyrosin a) Asbestartige Nadeln, die oft zu Buscheln vereinigt sind, gerade Ausloschung und Additionsfarbe in der Langsrichtung zeigen, zum Umkrsytallisieren dient heißes Wasser In Alkohol und Ather schwer, in Ammoniak und Salzsaure ziemlich leicht loslich Linksdrehend ($[\alpha]_D = -8^0$ bis -9^0)

b) Mit einer moglichst neutralen Losung von Mercurinitrat entsteht beim Kochen ein gelblich-weißer Niederschlag, wird zu demselben tropfenweise eine Mischung von 20 cm^3 Wasser mit einigen Tropfen rauchender Salpetersaure gebracht und nach Zusatz eines jeden Tropfens aufgekocht, so farbt sich der Niederschlag dunkelrot (R Hoffmann, L Meyer[804]) Er ist im auffallenden Licht zu prufen Dieselbe Reaktion erhalt man unmittelbar bei Anwendung von Millonschem Reagens

c) Bringt man 3—5 Tropfen einer Losung von 5 cm^3 Acetaldehyd in 10 cm^3 Alkohol zu 2 cm^3 Schwefelsaure und gibt dazu 1—2 Tropfen Tyrosinlosung, so entsteht Johannisbeerfarbung (Deniges[805]), $^1/_{100}$ mg ist so nachweisbar

d) Abdampfen mit Salpetersaure erzeugt einen gelben Fleck, der sich mit Natronlauge rotgelb farbt (Leitgeb[806])

e) Zur quantitativen Bestimmung sind colorimetrische Methoden vorgeschlagen worden[806a]

---

[802] Bolland l c gibt 28° an, wahrscheinlich Druckfehler, ich habe bei wiederholten Ablesungen 36—44° beobachtet

[803] Uber den Einfluß von Losungsmitteln und von dritten Stoffen vgl Beilsteins Handb

[803a] Fresenius u Grunhut, Fr **60** (1921) 257, daselbst weitere Literatur

[804] A **87** (1853) 124, **132** (1864) 157, S auch Richters Referat S 228

[805] Beilsteins Handb

[806] Schneider-Zimmermann, Mikrotechnik, 197

[806a] Vgl jedoch O Furth, Biochem Z **146** (1924) 259

11 Mandelsaure a) Große, rhombische Krystalle, in Wasser, Alkohol und Ather loslich Aus mikrochemischen Proben wird man teils Tafelchen von quadratischem Umriß, welche diagonal ausloschen, erhalten, teils kugelige Aggregate Beim Erstarren der geschmolzenen Saure erhielt O Lehmann[807] rhombisch umgrenzte Blattchen, die bei fortschreitender Abkuhlung schone Spharolithe bildeten Bei darauffolgendem Erwarmen erschien die stabile Modifikation in Nadeln und zehrte die ersterwahnte Form auf

b) Lost man in Ammoniak, vertreibt den Uberschuß durch Erwarmen und setzt ein Kornchen Silbernitrat zu, so entstehen lanzettartige Blatter, welche das Reagens stachelig umgeben und Additionsfarbe in der Langsrichtung zeigen

12 Protocatechusaure[808] a) Farblose, glanzende Blattchen, die sich beim Aufbewahren braunen, leicht loslich in heißem Wasser, Alkohol und Ather Sublimate sind mit Wasser zu erwarmen Wird die Losung eines Salzes mit einer starkeren Saure versetzt, so erhalt man eine Abscheidung von Nadeln mit annahernd gerader Endflache, dieselben verwandeln sich nach einiger Zeit in ziemlich charakteristischer Weise in Tafeln oder andere Nadeln[809] Erstere besitzen nach Behrens einen spitzen Winkel von 70° und einen Ausloschungswinkel von 37°, letztere nach O Lehmann eine Endflache, die mit der Nadelkante einen Winkel von 55° einschließt

b) Eisenchlorid gibt mit der freien Saure eine dunkelgrune Farbung durch vorsichtigen Zusatz von alkalischen Mitteln (Behrens empfiehlt Staubchen von Atzkalk) geht die Farbe in rot und blau uber

c) Beim Umkrystallisieren aus einer Losung von Methylenblau erscheint die Protocatechusaure in pleochroitischen Krystallen (farblos-blau O Lehmann)

13 Gallussaure a) feine, seidenglanzende Nadeln oder trikline Saulen, haufig zu Buscheln gruppiert, leicht in heißem Wasser und in Alkohol loslich, schwer in Ather Brechungsindices 1,49, 1,69[810]

b) Oxydiert sich leicht und reduziert z B ein Gemisch von Eisenchlorid und rotem Blutlaugensalz Beim Erhitzen sublimiert teils unzersetzte Gallussaure, teils findet Zerfall in Kohlendioxyd und Pyrogallol statt Die Spaltung ist vollstandig wenn man ein Gemisch mit Natronkalk anwendet Leim fallt nicht (Unterschied von Gerbsaure) Eisenchlorid bildet einen blauschwarzen nicht krystallinischen Niederschlag, der sich im uberschussigen Reagens mit gruner Farbe lost

c) Das Blei- und das Silbersalz konnen aus essigsaurer Losung in Krystallen erhalten werden Ersteres in gelben Kugelchen, letzteres nach Zusatz von Natriumacetat in Nadelbuscheln[811]

---

807 Mol-Physik I, 207, 387 808 Behrens-Kley O A 379
809 Lehmann, Mol-Physik I, 73 810 Bolland, l c
811 Behrens-Kley, O A 381

d) Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsaure liefert Rufigallussaure, braunrote, sublimierbare Krystalle, in Alkalien indigoblau loslich [812]

14 Cumarin a) Wird in schonen Krystallen erhalten, wenn man es in Natronlauge lost und mit Essigsaure [813] fallt Zuerst bilden sich lange Spieße, spater quergestreifte Prismen, welche in der Langsrichtung Subtraktionsfarbe, weiters einen Ausloschungswinkel von 10° aufweisen Sublimierbar (Nestler [814]) Von charakteristischem Heugeruch

b) Jod gibt eine krystallisierte Verbindung [815] (Senft) Man versetzt die heiß gesattigte Cumarinlosung mit Jodtinktur, es entstehen erst Tropfchen, dann lange Nadelbuschel von schmutzigvioletter Farbe

c) Erhitzen mit alkoholischer Lauge liefert cumarsaures Salz, erkennbar an der gelben Farbe der Losung und an deren maigrunen Fluorescenz Man bringt die Probe z B ins Spitzrohrchen, fugt eine Spur Atznatron und einen Tropfen Weingeist hinzu, verschließt mit einem Kork und erhitzt ein bis zwei Minuten im siedenden Wasserbad Sehr empfindlich Durch Zusatz von Thallonitrat und Essigsaure erhielt Behrens ein in Kreuzen krystallisierendes Salz, dessen Individuen etwa an Turkensabel erinnern — Die Cumarsaurekrystalle zeigen nach Bolland [816] gerade Ausloschung und die Brechungsindices 1,56 und 1,95

15 o-Phthalsaure a) Rhombische Krystalle, haufig von rechteckigem Umriß, die sich in kaltem Wasser wenig losen, leicht in heißem, ebenso in Alkohol und Ather Unloslich in Chloroform (Unterschied von Benzoesaure) Beim Sublimationsversuch erhalt man in der Regel zweierlei Krystalle, namlich winzige Prismen (Phthalsaure?) und das Anhydrid (s u) Uber das Verhalten der geschmolzenen Saure beim Abkuhlen und uber Krystallisation aus Terpentinol u a siehe O Lehmann [817]

b) Gluhen mit uberschussigem Kalk liefert Benzol

c) Beim Umkrystallisieren aus Methylorangelosung erscheinen pleochroitische (blaßrot-dunkelrote) Formen (O Lehmann)

d) Von den Salzen der Phthalsaure ist zunachst die Zinkthalliumverbindung charakteristisch (s S 167)

e) Weiters liefert Behandlung mit Silbernitrat und Natriumacetat Sterne und Rosetten des Silbersalzes [818]

f) Erhitzen mit Anilin im offenen Rohrchen liefert Phthalanil, man krystallisiert aus heißem Weingeist um und erhalt

---

[812] Mayrhofer, Az 219 Daselbst noch andere Reaktionen
[813] Behrens-Kley, O A 389
[814] Richters Referat S 241
[815] Molisch, Mikrochem d Pflanzen (1921) 155
[816] l c
[817] Mol-Physik I, 203, 303, 308, 340, 382
[818] Behrens-Kley, O A 390

lange Nadeln, welche gerade Auslöschung und Additionsfarbe in der Längsrichtung zeigen

16 Phthalsäureanhydrid bildet prachtige, lange Nadeln, die einen Auslöschungswinkel von 8° aufweisen[818] und sich in Berührung mit Wasser wohl etwas lösen, sonst aber in absehbarer Zeit kaum verändern[819] Beim Erhitzen mit Resorcin erhält man Fluorescein (s S 240) Es ist zu beachten, daß auch andere Substanzen beim Erhitzen mit Resorcin Fluoresceine geben zunächst die Anhydride anderer Dicarbonsäuren, dann aber auch z B Citronensäure, Weinsäure, Glycerin, Traubenzucker u a Selbst Resorcin allein bildet beim Erhitzen mit Chlorzink auf 140° einen Stoff, der sich gegenüber Alkalien und Licht wie Fluorescein verhält[820]

17 Isophthalsäure bildet lange, haarfeine Nadeln (aus heißem Wasser), welche schiefe Auslöschung und Subtraktionsfarben in der Längsrichtung zeigen[821] Beim Erhitzen mit Anilin erhält man kein Anilid Gibt ein leichtlösliches Bariumsalz Sublimiert unzersetzt nach vorhergehendem Schmelzen

18 Terephthalsäure krystallisiert a d Objektträger aus heißem Wasser nur undeutlich[821], sublimiert, ohne vorher zu schmelzen und bildet ein schwer lösliches Bariumsalz Beim Erhitzen mit Anilin wird kein Anilid erhalten

Über die Trennung der Phthalsäuren siehe Behrens[822], ebenso über terephthalsaures Thallium

19 Mellithsäure a) Seidenglänzende Nadeln, welche in Wasser, Alkohol, Äther leichtlöslich und chemisch teilweise recht indifferent sind

b) Charakteristisch ist das Caesiumsalz[823] Man erhält es aus dem Ammonsalz durch Zusatz von Caesiumchlorid und Essigsäure und krystallisiert es nötigenfalls aus heißem Wasser um Farblose Rauten Sechsecke und Pyramiden des rhombischen Systems

c) Von den zahlreichen Doppelsalzen[824] erwähnen wir die Thallium-Kupferverbindung, welche dünne blaßgrüne rhomboidale Täfelchen mit einem spitzen Winkel von 68° bildet Sie werden leicht erhalten wenn man in die (nicht zu konzentrierte) Lösung von mellithsaurem Ammonium je ein Körnchen Thallonitrat und Kupfersulfat bringt

d) Durch die trockene Destillation erhält man ein Sublimat von Pyromellithsäure, bei rascher Kondensation (auf dem Objektträger) ist es unscheinbar, im Röhrchen kann man kleine glänzende Rauten bekommen Der Beschlag löst sich leicht in Ammoniak und bildet auf Zusatz von einem Körnchen Silbernitrat ein in kleinen Warzen krystallisierendes Salz

§ 72. Terpene und Campher.

1 Dipenten[825], inaktives Limonen Flüssigkeit von citronenartigem Geruch, welche bei 175—176° siedet Brechungsexponent $n_\alpha = 1,473$

---

[819] Über eine gegenteilige Angabe vgl Behrens l c Nach meinen Beobachtungen erfolgt die Umwandlung in Phtalsäure in einem Wassertropfen zwischen Objektträger und Deckglas (Vaselinverschluß) nach Tagen

[820] H Meyer, O A 769 [821] Behrens-Kley, O A 391, 392

[822] l c [823] Behrens-Kley, O A 399

[824] Behrens-Kley l c [825] Vgl Beilsteins Handbuch

Versetzt man mit etwa der 20fachen Menge Eisessig und ein wenig konzentrierter Schwefelsaure, so entsteht lebhafte Gelb- bis Braunfarbung Die Uberfuhrung ins Tetrabromid gelingt leicht mit sehr kleinen Substanzmengen man lost etwa einen Teil Limonen in 8 Teilen eines Gemisches von Alkohol und Ather, kuhlt mit Eis und laßt Bromdampf hinzufließen Die Verbindung scheidet sich bald aus, durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhalt man Buschel rhombischer Blatter

2 Menthol Krystalle, welche bei 42⁰ schmelzen, Siedepunkt 213⁰ Wenig in Wasser loslich, leicht in Alkohol und Ather Von erfrischendem Pfefferminzgeruch Beim Sublimationsversuch erhalt man (unter großem Verlust) Tropfchen, die meist undeutlich krystallinisch erstarren, beim Impfen aber auch schone Nadelbuschel liefern[826] Linksdrehend $[\alpha]_D = -59{,}6^0$ Fur eine 10⁰/₀ige alkoholische Losung ist $[\alpha]_D = -51{,}0$ bei 18⁰ und fur eine 5⁰/₀ige $[\alpha]_D = -49{,}4$ bei 22⁰

3 Pinen Hauptbestandteil des Terpentinols, dem folgende Eigenschaften zukommen Farblose Flussigkeit von charakteristischem Geruch Siedepunkt etwa 160⁰, sp G 0,86—0,89 Linksdrehend $[\alpha]_D = -43{,}4^0$ Brechungsexponent fur gelbes Licht $= 1{,}470$ Absorptionsspektrum kaum charakteristisch[827]

Beim Erhitzen mit $^1/_{10}$ Pikrinsaure erhalt man ein Pikrat, das aus Alkohol in Tafeln krystallisiert[828], sich aber zum mikrochemischen Nachweis kaum eignet

4 Borneol Weiche Krystalle, die bei 204⁰ schmelzen und fast wie Japancampher riechen, Siedepunkt 212⁰ Sublimiert schon lange vor dem Schmelzen in Blattern, die hier und da sechsseitigen Umriß erkennen lassen und keine bemerkenswerten Polarisationserscheinungen zeigen Kaum loslich in Wasser, leicht in Alkohol und Ather Wird die Losung in Ligroin mit Brom versetzt, so krystallisieren flache Nadeln aus, die deutlichen Pleochroismus (farblos-gelb), gerade Ausloschung und sehr lebhafte Polarisationsfarben zeigen und jedenfalls das Wallachsche unbestandige Bromid $C_{10}H_{16}OBr_2$ darstellen Borneol bildet mit Ferricyanwasserstoffsaure[829] eine in Nadeln krystallisierende Verbindung Die Darstellung gelingt am besten nach der Baeyerschen Vorschrift, d h durch Schutteln der Saurelosung mit einer Losung von Borneol in Benzol im Spitzrohrchen Beim Arbeiten auf dem Objekttrager kann man die Probe in einem recht kleinen Tropfen Benzol losen, hernach die Saurelosung hinzufugen und mit einem Deckglas bedecken Die Nadeln fallen hierbei aber leicht sehr klein aus

---

[826] Uber den Polymorphismus vgl Beilstein, 4 Aufl, VI, 29 und F E Wright, C 1918, I, 23

[827] Vgl Kayser, Spektroskopie III, 565

[828] Beilsteins Handb

[829] Man benutzt das Rezept v Baeyers, d h man mengt 2 Teile Ferricyankalium, 5 Teile Wasser, 6 Teile konz Salzsaure und laßt das Gemisch stehen, bis es keine Krystalle mehr absetzt B 34 (1901) 2687

5 Japancampher, gewohnl Campher Weiche, glanzende Krystalle[830] von charakteristischem Geruch Schmelzpunkt 175°, Siedepunkt 204° Sublimat unscheinbar, sehr fluchtig

Kleine Stuckchen tanzen lebhaft, wenn man sie auf Wasser bringt, (ein Verhalten, das aber auch anderen Stoffen, z B Menthol, Borneol, ferner butters Barium und verwandten Salzen zukommt) Die Losung in Ligroin gibt, mit Brom versetzt, zwar ebenfalls eine Fallung, doch unterscheidet sich dieselbe durch ihr Aussehen (kaum krystallinisch) und ihre außerordentliche Fluchtigkeit und Unbestandigkeit von der oben erwahnten Verbindung des Borneols[831]

§ 73. Diphenylgruppe.

1 Diphenyl a) Bildet beim Sublimieren teils einen unscheinbaren Anflug, teils kleine Tafelchen, die durch Zusatz von Alkohol leicht in Losung zu bringen sind Nach dem Eindunsten bleibt der Kohlenwasserstoff in rhomboidalen und sechsseitigen Blattern zuruck, die ersteren zeigen einen spitzen Winkel von etwa 54°, gerade Ausloschung und Additionsfarbe in der Langsrichtung Schmelzpunkt 70,5° Blutengeruch Kochen mit gewohnlicher Chromsauremischung (S 203) hat keinen Erfolg, wohl aber erhalt man mittels Chromsaure und Eisessig Benzoesaure Sie kann z B isoliert werden, indem man mit Wasser verdunnt, etwa ausgeschiedenes Diphenyl abzentrifugiert und dann mit Ather auszieht Durch Losen in Lauge und Fallen mit Saure oder Umkrystallisieren aus heißem Wasser werden die bekannten Formen erhalten

b) Uberfuhrung in Benzidin Man nitriert durch Erwarmen mit einem Tropfen konzentrierter Salpetersaure unter Zusatz von etwas Schwefelsaure, verdunnt mit Wasser, zentrifugiert, zieht mit wenig heißem Weingeist Isodinitrodiphenyl aus und krystallisiert den Ruckstand aus viel heißem Weingeist um Bei wenig Substanz wird bloß mit einem Tropfen Weingeist aufgekocht Das erhaltene pp-Dinitrodiphenyl bildet feine gelbliche Nadeln sie zeigen sehr starke Polarisation, gerade Ausloschung, Subtraktionsfarbe in der Langsrichtung Zur Reduktion versetzt man mit Zinn und Salzsaure und weist hierauf das Benzidin nach wie im folgenden angegeben wird

2 Benzidin a) Farblose Blattchen, in Wasser sehr schwer loslich, loslich in Alkohol und Ather Salzsaure bildet zwei Chlor-

---

[830] S auch O Lehmann, Mol-Physik, I, 329, 503 505

[831] Lost man Campher in Eisessig, fugt salzs Semicarbazid und Natriumacetat und endlich vorsichtig so viel Wasser hinzu daß eine klare Losung entsteht, so krystallisieren nach einer Weile prachtige flache Nadeln aus Sie zeigen geringe Loslichkeit in Wasser, Petrolather und Chloroform loschen zwischen gekreuzten Nicols gerade aus und weisen Additionsfarbe in der Langsrichtung auf Anscheinend liegt das Tiemannsche Semicarbazon vor, nur beobachtete ich konstant den Schmelzpunkt 218° anstatt 236—238° Vgl B **28** (1895) 2192

hydrate das eine (mit 2 HCl) entsteht aus der Base und wenig konzentrierter Salzsaure, das andere scheidet sich evtl bei Zusatz von Wasser (in Nadeln) ab

b) Das Sulfat ist sehr schwer loslich und fallt aus der Losung der Chlorhydrate bei Zusatz von verdunnter Schwefelsaure zunachst in Nadeln und Nadelbuscheln aus Aus viel heißem Wasser kann es umkrystallisiert werden und bildet dann dunne Blatter von rechteckigem, trapezformigem Umriß usw Auch X-Formen, die an Ammoniummagnesiumphosphat erinnern, kommen vor[832] Im allgemeinen scheinen mir die Loslichkeitsverhaltnisse charakteristischer als die Gestalten

c) Uberchlorsaure (kaufl 40%) erzeugt prachtige Nadeln, welche gerade Ausloschung und Subtraktionsfarbe in der Langsrichtung aufweisen

d) Uber das „Benzidinblau" vgl S 166 Rotes Blutlaugensalz erzeugt mit essigsaurer Benzidinlosung gleichfalls kleine, blaue Rauten und Sternchen (Behrens)[833] Empfindlich und charakteristisch

e) Zur Uberfuhrung in Kongorot diazotiert man etwa das Chlorhydrat mit Nitrit, versetzt hierauf mit 1,4-Naphthylaminsulfosaure (Naphthionsaure) und laßt eine Weile stehen Die Probe wird rot und farbt Baumwolle Man wascht durch Einlegen in einen Tropfen Wasser, saugt ab und setzt hierauf verdunnte Salzsaure zu, welche Blaufarbung hervorruft Der Versuch erfordert sorgfaltige Dosierung der Reagenzien

§ 74. Diphenylmethangruppe und Triphenylmethangruppe.

1 Diphenylmethan bildet prismatische Krystalle, die schon bei 26—27° schmelzen und leicht flussig bleiben, auf dem Objekttrager erstarrte Tropfen zeigen strahliges, krystallinisches Gefuge, die Individuen weisen gerade Ausloschung und Additionsfarbe in der Langsrichtung auf Erhitzen mit Chromsauremischung (im zugeschmolzenen Kugelrohrchen, siehe S 232) liefert

2 Benzophenon a) Bildet in der stabilen Modifikation farblose Prismen des rhombischen Systems, welche sich beim Erhitzen unzersetzt verfluchtigen und (meist) zu Tropfchen kondensieren, die lange uberschmolzen bleiben Unloslich in Wasser, leicht loslich in Alkohol und Ather

b) Phenylhydrazin liefert Tropfchen, die sehr langsam, oft erst nach vielen Stunden, in Rauten, Kreuzen und H-Formen krystallisieren[834] Man impft deshalb die fragliche Probe mit der Vergleichsprobe Vgl Acetophenon, S 243

3 Triphenylmethan a) Glanzende, dunne Blatter In heißem Alkohol, Benzol und Ather leicht loslich Aus ersterem erhalt man kurze Stabchen, welche gerade Ausloschung besitzen und in der Langsrichtung Subtraktionsfarbe zeigen Hemimorph (O Lehmann) Auch rechtwinkelige Dendriten Beim Subli-

---

[832] Behrens-Kley, O A 138
[833] Fr 43 (1904) 342
[834] Behrens, Chem-Ztg 1902, 1152

mationsversuch ergeben sich Tropfchen, die nach einer Weile erstarren Bildet ubrigens verschiedene Modifikationen, z B entsteht beim Erstarren aus dem Schmelzfluß zuerst eine labile Form[835]

b) Umwandlung in Pararosanilin[836] Man lost in rauchender Salpetersaure, versetzt nach gutem Durchmischen im Spitzrohrchen mit Wasser, wodurch sich das Nitroprodukt abscheidet und zentrifugiert Hierauf wird der Niederschlag in heißem Eisessig gelost und mit Zinkstaub reduziert Nun wird neuerdings verdunnt, zentrifugiert, die klare Losung (die den Amidokorper enthalt) abgezogen und mit Ammoniak versetzt Es bildet sich ein Niederschlag, der hauptsachlich aus Paraleukanilin besteht Man zentrifugiert, lost ihn in konzentrierter Salzsaure und dampft am Porzellantellerchen ein Der Ruckstand wird entweder rot sein oder es wird sich beim Behandeln mit Alkohol dort, wo die Tropfchen zusammenlaufen, eine rote Farbung zeigen Man laßt eindunsten, nimmt mit einem Tropfen Wasser auf, bringt eine Kokonfaser in die Losung und uberzeugt sich von deren Farbung mittels des Mikroskops

4 Malachitgrun bzw Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol Uber die Bildung vgl Benzotrichlorid (S 233), Dimethylanilin (S 235) und Benzaldehyd (S 242) Der kaufliche Farbstoff ist eine Chlorzinkverbindung Mineralsauren farben ihn unter Bildung saurer Salze rotgelb Verdunnen mit Wasser stellt die ursprungliche Farbe her Farbt Wolle Seide, Kieselsaureflocken intensiv blaugrun Uber Tetramethyldiamidotriphenylmethan s auch O Lehmann[837]

5 Rosanilin a) Die Bildung beim Erhitzen von Anilinol mit Sublimat ist mittels einiger Milligramme Substanz im Spitzrohrchen leicht ausfuhrbar und erfordert nur insofern Vorsicht als Uberhitzung vermieden werden muß Die Losung der Schmelze in Weingeist erscheint violettrot Statt Anilinol ist selbstverstandlich auch ein Gemisch von Anilin und p-Toluidin verwendbar

b) Der kaufliche Farbstoff, „Fuchsin", salzsaures Rosanilin bildet metallgrunglanzende Krystalle

Die weingeistige Losung hinterlaßt auf dem Objekttrager einen ebenfalls grunglanzenden lackartigen Uberzug Aus heißem Wasser erhalt man unscheinbare Kugelchen Wird ein Kornchen Fuchsin mit alkoholischer Lauge zusammengebracht, so scheidet sich die Base in Form von Tropfchen ab, die zu zinnoberroten Massen erstarren Sehr verdunnte Saure regeneriert daraus den Farbstoff, konzentriertere erzeugt die gelbbraune Losung des sauren Salzes, die beim Verdunnen wieder rot wird Absorptionsspektrum in wasseriger Losung ein Absorptionsstreifen bei 545[838] in Substanz ein Maximum bei etwa 500

---

835 O Lehmann, Mol-Physik I, 202 297 340 403, 409 600, 727 II 541

836 Vgl E Fischer, Anleitung z Darst org Praparate

837 Mol-Physik I, 309, II, 541

838 Kayser, Spektroskopie III, 513, Formanek Spektralanalytischer Nachweis der kunstl org Farbstoffe, S 120

Uber das Verhalten der Losung zu Aldehyden vgl diese — Farbeversuch mit Wolle oder Seide[839]

6 Triphenylrosanilin (Anilinblau) Braunschillerndes Pulver, unlöslich in Wasser, loslich in Alkohol Beim Sublimationsversuch erhalt man einen blauen, mikroskopisch unscheinbaren Beschlag, welcher mit konzentrierter Schwefelsaure und Salpeter die Diphenylaminreaktion liefert Konzentrierte Schwefelsaure lost den Farbstoff leicht auf, Wasser fallt ihn wieder aus Erwarmt man aber mit rauchender Saure, so erfolgt Sulfurierung und die Probe gibt nun beim Zufugen von Wasser (Anhauchen) eine tiefblaue Losung („Wasserblau" usw) Die alkoholische Losung des Anilinblaus zeigt einen Absorptionsstreifen bei etwa 599, nach Zusatz von Kali ist (in der orangeroten Losung) ein Streifen bei 500 sichtbar[840]

7 Rosolsaure Bildung aus Rosanilin man lost im Spitzrohrchen Fuchsin in heißem Wasser und fugt vorsichtig Nitrit, evtl eine ganz kleine Spur Saure hinzu und erwarmt Die Abscheidung der Rosolsaure erfolgt unter gleichzeitiger Entwicklung von Stickstoff Durch Zentrifugieren, Waschen und Losen in Lauge wird sie gereinigt bzw identifiziert

8 Fluorescein Uber Bildung vgl bei Resorcin und Phthalsaureanhydrid Die Umwandlung in Eosin gelingt durch Losen in Eisessig und Zusatz von Brom Man erwarmt auf dem Wasserbad bis etwa zur Trockene und kocht mit einem Tropfen Sodalosung Eventuell Farbeversuch mit Seide Sehr empfindliche Reaktion Die Umwandlung in Eosin kann zum Nachweis von Brom verwertet werden[841]

Absorptionsspektren Fluorescein zeigt in wasserig-alkalischer Losung ein Band bei 496[842] (nach H W Vogel), Eosin zeigt in wasseriger Losung zwei Streifen, einen starkeren bei 518 und einen schwacheren bei 483[843]

Verbindungen mit kondensierten Kernen.

§ 75. Naphthalingruppe.

1 Naphthalin a) Bildet große Blatter von charakteristischem Geruch Sublimiert leicht, wobei ebenfalls dunne, glanzende Blatter entstehen In Alkohol leicht loslich und daraus in Rauten und Sechsecken krystallisierend Schiefe Ausloschung[844] Aus Benzol in Weidenblattchen mit symmetrischer Ausloschung[845]

b) Lost man in Nitrobenzol und fugt die folgenden Reagenzien hinzu, so entstehen nach Behrens unmittelbar oder nach dem Eindampfen Krystalle[846]

---

839 Uber Farbstoffe auf Fasern vgl P Heermann, Farberei und textilchemische Untersuchungen Berlin 1923

840 Formanek, l c S 78

841 Literatur teilweise unter „Br_2" in den Tabellen Die mikrochemische Durcharbeitung steht wohl noch aus #

842 Uber differierende Angaben vgl Kayser, l c S 513

843 Formanek, l c S 116

844 Behrens-Kley, O A 7

845 O Lehmann, Z f Krystallogr, 6, 54, oder Mol-Phys II, 541

846 Behrens, Chem-Ztg Rep 1901, 114

α-Dinitrophenanthrenchinon → gelbe Krystalle,
Chrysamminsaure → rote rhombische Krystalle

c) Additionsprodukt mit Pikrinsaure man bringt ein Kornchen Reagens neben die zu prufende Probe, vereinigt die beiden mittels eines Tropfchens Benzol und laßt eindunsten Gelbe Nadeln

2 α-Nitronaphthalin krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadelbuscheln Die Individuen polarisieren sehr kraftig, zeigen gerade Ausloschung und Subtraktionsfarbe in der Langsrichtung Schmelzpunkt 61°

3 α-Naphthylamin[847] a) Farblose Nadeln von fakalartigem Geruch, in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht, schwer in Wasser loslich Schmilzt in heißem Wasser (bei 50°) Bildet beim Sublimationsversuch Tropfchen, welche schwer erstarren Eisenchlorid farbt blau

b) Zusatz von Chloranil und Benzol liefert mit der freien Base ein grunes Reaktionsprodukt von prachtvollem Pleochroismus (grasgrun-gelblich) Eine ahnliche Reaktion geben Piperidin und Coniin (s unten)

3a β-Naphthylamin[848] a) Sichelformige Blattchen, Loslichkeitsverhaltnisse ahnlich der α-Verbindung Geruchlos Schmilzt in heißem Wasser nicht (erst bei 112°) Das Sublimat bildet Faden und Blattchen Eisenchlorid liefert bei Gegenwart von Salzsaure einen grauen flockigen Niederschlag

b) Chloranil bringt keine Veranderung hervor

Beide Naphthylamine bilden mit Pikrinsaure feine Haarbuschel, mit Diazobenzolsulfosaure rote Farbungen

4 Naphthionsaure Weißes Pulver, das in Alkalien in der Warme loslich ist und daraus durch Saure in zarten Nadelbuscheln gefallt wird Die Individuen zeigen gerade Ausloschung und Subtraktionsfarbe in der Langsrichtung Kuppelt man in alkalischer Losung z B mit Diazobenzolsulfosaure, so entsteht eine rote Losung, welche bei starker Verdunnung prachtvoll blau fluoresciert[849]

5 Die Naphthole sind in heißem Wasser schwer, in Alkohol und Ather leicht loslich, ebenso in Laugen und aus letzterer Losung mittels Saure (auch CO_2, $(NH_4)_2CO_3$) krystallinisch fallbar Der Geruch erinnert an den des Phenols Mit Chinon erhalt man (aus Benzol) kraftig pleochroitische Additionsprodukte auch Pikrinsaure liefert dichroitische Nadeln, die evtl aus heißem Wasser umzukrystallisieren sind[850]

α-Naphthol bildet vorwiegend Spieße und Rauten, die schiefe Ausloschung (10°) zeigen[851] Schmelzpunkt 95°

---

[847] Behrens, Fr **43** (1904) 338 [848] Behrens-Kley O A 13,
[849] Uber das Natriumsalz s auch O Lehmann, Mol-Physik I 454 599, 670 [850] Behrens, Fr **42** (1903) 143 ff
[851] Behrens, org T I, 27, und O Lehmann Z f Krystallogr **6** 587, oder Mol-Physik II, 542

β-Naphthol krystallisiert hauptsachlich in Kreuzen und sechseckigen Tafelchen[851] Schmelzpunkt 122° Brechungsindices 1,56, 1,69[852]

Zur Trennung von α- und β-Naphthol verwendet Behrens[853] Tetrachlorkohlenstoff, der vorwiegend das erstere lost Zur Unterscheidung kann ferner Jodjodkalium dienen α-Naphthol gibt beim Erwarmen einen violetten, flockigen Niederschlag, dessen Farbe durch Zusatz von Natriumthiosulfat sichtbar zu machen ist und der sich in Ather mit violetter Farbe auflost Laßt man die atherische Losung eindunsten, so bleiben feine, fast schwarze Dendriten zuruck β-Naphthol gibt erst nach langerem Erwarmen einen weißen Niederschlag[854]

§ 76. Anthracen- und Phenanthrengruppe.

1 Anthracen- und Anthrachinon Anthracen bildet farblose Tafeln von prachtig blauer Fluorescenz, welche auch dem Dampf (T S Elston)[855], ferner der benzolischen und auch der alkoholischen Losung eigentumlich ist und an sehr kleinen Mengen beobachtet werden kann[856] Beim Eindunsten der benzolischen Losung entstehen vorwiegend Stabchen und Weidenblatter, beim Sublimieren außerdem sechsseitige Tafelchen Die Umwandlung in Dianthracen ist leicht ausfuhrbar[858] Die Oxydation zu Anthrachinon gelingt mittels Chromsaure in Eisessig bei Siedehitze Das Anthrachinon krystallisiert nach dem Erkalten und Liegenlassen an der Luft in Nadeln aus Man entfernt die Mutterlauge und krystallisiert aus heißem Nitrobenzol um Wird der Tropfen im polarisierten Licht gedreht, so erscheinen die Krystalle (Weberschiffchen, gestreckte Sechsecke, auch Nadeln) deutlich, wenn sie senkrecht auf den Hauptschnitt des Nicols streichen, in paralleler Lage verblassen sie[857] Spuren von Anthrachinon sind zwischen gekreuzten Nicols zu suchen, wegen der starken Polarisationserscheinungen treten auch die kleinsten Krystalle deutlich hervor Anthracen gibt ferner mit Chrysamminsaure eine schone Reaktion[857] man lost unter Erwarmen in Nitrobenzol, laßt abkuhlen und erhalt lange flache Nadeln von kraftigem Pleochroismus grun-gelb Endlich erhielt Behrens mit α-Dinitrophenanthrenchinon graublaue rhombische Krystalle

2 Alizarin[859] Johannisbeerrote, stark glanzende Nadeln, dichroitisch (gelb-orange), welche durch vorsichtige Sublimation oder

---

[852] Bolland, l c Uber die beiden Naphthole s noch Deniges, Bull Soc Pharm Bordeaux 1922, Heft 4

[853] Behrens, l c

[854] Vgl Vortmann, Chem Analyse usw S 149

[855] Vgl Urbain-Meyer, Spektrochemie (Dresden und Leipzig 1913) S 154

[856] Verunreinigungen konnen die Fluorescenz aufheben, z B Chrysogen (vgl Beilsteins Handbuch)

[857] Behrens, Chem-Ztg 1902, 1155, ferner Behrens-Kley, O A 100

[858] Praktikum, S 150

[859] Behrens-Kley, O A 101 ff, Haushofer, Z f Krystallogr 7, 295

Krystallisation aus heißem Nitrobenzol zu erhalten sind Alkalien, auch Ammoniak losen mit Purpurfarbe, aus der Losung schlagt Tonerdesalz einen roten Lack nieder, Sauren fallen braune Flocken Aus Geweben zieht Behrens das Alizarin mittels einer Mischung von konzentrierter Salzsaure und Alkohol aus, dampft ab, sublimiert oder krystallisiert aus Nitrobenzol um Absorptionsspektrum[860]

3 Phenanthren[861] wird beim Umkrystallisieren aus Benzol in Weidenblattchen erhalten, die parallel der Langsrichtung ausloschen und Additionsfarbe zeigen Das Umkrystallisieren wird am besten im Spitzrohrchen oder in einer Capillare vorgenommen Aus Eisessig erhalt man sechsseitige Blattchen, die aber haufig recht undeutlich ausfallen Die alkoholische (aber auch die benzolische) Losung fluoresciert blau, doch schwacher als die des Anthracens[862] Die Oxydation zu

4 Phenanthrenchinon gelingt leicht durch Erwarmen mit Chromsaure, welche in einem Gemisch von Schwefelsaure, Essigsaure und Wasser (1 1 1) aufgelost ist Man arbeitet auf dem Objekttrager und erhalt Nadelbuschel, die am Pleochroismus der Individuen (gelb-braun) kenntlich sind

Eine sehr hubsche Reaktion gibt Phenanthrenchinon mit Carbazol Man bringt die beiden Stoffe mittels heißen Nitrobenzols in Losung, laßt abkuhlen und evtl eindunsten Es entstehen kupferrote, metallisch glanzende Blatter, von rautenformigem oder sechseckigem Umriß, nicht dichroitisch[863]

Erwarmt man Phenanthrenchinon mit einem Tropfchen 40%iger Uberchlorsaure, so erhalt man schon (gelb-rot) pleochroitische, große Nadeln und Buschel des Semiperchlorats[864]

Phenanthrenchinon ist leicht sublimierbar

Die Trennung von Anthrachinon bewirkt Behrens durch Behandeln mit einer konzentrierten Losung von Natriumbisulfit welche Phenanthrenchinon aufnimmt (und auf Zusatz von Soda wieder ausfallen laßt)

3. Klasse: Heterocyclische Verbindungen; Verbindungen unbekannter Konstitution.

§ 77. Monazole und analoge Verbindungen.

1 Furol, Furfurol a) Angenehm, etwa nach Bittermandelol und Zimtol riechende Flussigkeit, die sich in 11 Teilen Wasser lost und an der Luft braun wird Silberoxyd oxydiert zu Brenzschleimsaure

---

[860] Formanek, Spektralanal Nachw kunstl org Farbstoffe S 174

[861] Behrens-Kley, O A 13

[862] An dem festen Kohlenwasserstoff habe ich unter gewohnlichen Bedingungen, wo Anthracen hellblau aufleuchtete, keine Fluorescenz wahrnehmen konnen, wohl aber an dem Ruckstand der Benzollosung, vielleicht spielen Verunreinigungen hier eine Rolle Die Prufung im UV-Licht nach H Lehmann (S 66) ergibt schone Fluorescenz

[863] Behrens, Chem-Ztg 1902, 1154

[864] Vgl K A Hofmann, Metzler und Lecher, B 43 (1910) 178

b) Phenylhydrazinprobe[865] Man benutzt (wie in vielen solchen Fallen) eine Losung von 1 Teil salzsaurem Phenylhydrazin und 1 1/2 Teilen Natriumacetat in 10 Teilen Wasser Ein Tropfen dieser Losung gibt mit 1 Tropfen Furfurollosung (z B 1 1000) in einigen Augenblicken die charakteristischen Blatteraggregate

c) Ammoniak bildet eigentumlich verzweigte, weiße Nadelbuschel von Furfuramid[866], man lasse die Probe mindestens zehn Minuten im bedeckten Zustand stehen Hat man eine großere Menge davon, so wird die Mutterlauge entfernt und ein Tropfchen verdunnte Schwefelsaure hinzugefugt, die Ruckbildung von Furol ist unter dem Mikroskop gut zu sehen

d) Mit Phloroglucin und Salzsaure[867] erhalt man eine gelbe Farbung, die beim Erwarmen in grun ubergeht, schließlich scheiden sich grune Flocken ab

e) Mit Salzsaure und β-Naphthylamin erhalt man eine gelbe Farbung, die von den Krystallen des letzteren ausgeht und unter dem Mikroskop gut sichtbar ist

f) Ein mit Salzsaure benetztes Fichtenspanchen farbt sich im Furoldampf grun (s Pyrrol)

2 Brenzschleimsaure Bildet auf dem Objekttrager in kleinen Mengen ein unscheinbares Sublimat, das sich durch Anhauchen in ein Aggregat kurzer Stabchen verwandelt Loslich in Wasser Konzentrierte Schwefelsaure lost ebenfalls, setzt man noch ein Kornchen Isatin zu und erwarmt, so entsteht eine violettblaue Farbung

3 Pyrrol a) Farblose Flussigkeit von chloroformahnlichem Geruch

b) Laßt man einen Tropfen Jodjodkaliumlosung gegen Lauge diffundieren, in der Pyrrol verteilt ist, so entstehen nach einiger Zeit (evtl ist etwas zu erwarmen) die Nadeln von Jodol, sie sind notigenfalls zwischen gekreuzten Nicols zu suchen

c) Bringt man ein Spanchen Fichtenholz auf den Objekttrager, befeuchtet es mit verdunnter Salzsaure, setzt ein Tropfchen Pyrrol daneben und bedeckt mit einem kleinen Schalchen, so farben sich die Holzzellen erst rosa, dann etwa karminrot, endlich verblassen sie wieder Empfindlich und charakteristisch

d) Salzsaure allein bildet eine rote Farbung, spater einen schwarzen amorphen Niederschlag (Pyrrolrot), die Losung enthalt dann Salmiak

e) Mit Isatin und konzentrierter Schwefelsaure erhalt man eine violette Farbung

4 Thiophen Isatin und konzentrierte Schwefelsaure bilden prachtig violette und blaue Schlieren Wird an Stelle von Isatin eine Spur Kaliumnitrit genommen, so entstehen ahnliche Farbungen, doch erscheinen sie langsamer Mit dem Reagens von Deniges (S 202) erhalt man einen weißen feinkornigen Niederschlag

---

[865] E Fischer, B 17 (1884) 574
[866] Behrens-Kley, O A 71
[867] Behrens, Chem-Ztg 1902, 1126

5 Indigo Dunkelblaues, kupferfarben schillerndes Pulver, loslich in heißem Anilin, Paraffin, ebenso (unter Sulfurierung) in rauchender Schwefelsaure Durch Sublimation[868] erhalt man rhombische, rechteckige Tafelchen, kurze Stabchen und X-Formen, die evtl aus heißem Anilin umkrystallisiert werden konnen, die dunneren Individuen lassen etwas blaues Licht durch und sind deutlich pleochroitisch[869] Beim Erwarmen mit Salpetersaure (1 1) entsteht Isatin, das nach dem Eindampfen in gelben Ringen zuruckbleibt Man betupft es mit thiophenhaltiger Schwefelsaure oder krystallisiert um (s unten)[870]

6 Isatin a) In der Regel sehr gut ausgebildete Prismen An den Enden ist meist ein Dachflachenpaar zu sehen, mitunter auch nur eine Flache, die dann z B einen Winkel von 70° mit den Prismenkanten einschließt Schiefe Ausloschung und kraftiger Pleochroismus (gelb-orange) vervollstandigen die Charakteristik[871] Schone Krystalle erhalt man aus heißem Wasser, sehr kleine Mengen (z B der im vorigen Absatz angefuhrte Ruckstand) konnen auch aus warmem Benzol umkrystallisiert werden

b) Uber Farbenreaktionen mit konzentrierter Schwefelsaure siehe unter Pyrrol, Thiophen und Brenzschleimsaure

c) Natronlauge lost mit violettroter Farbe, welche bald in gelb umschlagt Beim Eindunsten krystallisiert das Natriumsalz der Isatinsaure in prachtigen rautenformigen und sechsseitigen Blattern (gekreuzte Nicols!)

d) Phenylhydrazin bildet nach ublicher Arbeitsweise einen schwer loslichen, aus feinen Nadeln und Nadelsternen bestehenden Niederschlag (Behrens l c)

e) Uber Isatin als mikrochemisches Reagens vgl die Arbeit von J B Menke[872], der u a fand, daß Isatin, in 5%igem Ammoniak gelost, mit festem Silbernitrat rote Sterne bildet Kupferoxydul gibt fast farblose Krystalle

7 Indol[873] Dunne Blatter von Bluten- bis Fakalgeruch (je nach Reinheit), klein aus Wasser, groß aus Ligroin zu

---

[868] Vgl Praktikum S 151 und Pirschle, C 1923, III, 777

[869] Behrens, Chem-Ztg 1902, 1155

[870] Uber die schone Methode von Molisch, Indican in der Pflanze nachzuweisen vgl Wiener Akad Ber 102, I, math-naturw Klasse, S 269 Wesentlich besteht das Verfahren darin, daß man die Pflanzenteile auf etwa 24 Stunden in Alkoholdampf einlegt, dann behufs Ausziehung des Chlorophylls in absoluten (flussigen) Alkohol bringt und schließlich in konzentriertem Chloralhydrat einbettet Das Indigoblau wird so in zahllosen Kornchen und Krystallchen an dem Orte abgeschieden wo ursprunglich Indican gewesen — Uber Indigo (und viele andere Farben) in antiken Olgemalden vgl auch die lesenswerte Abhandlung von E Raehlmann, Uber die Farbstoffe der Malerei, Leipzig 1914

[871] Vgl Behrens-Kley, O A 89

[872] Fr 64 (1924) 354 Original Rec d Trav Chim des Pays-Bas 42 (1923) 199

[873] Vgl Beilsteins Handb

erhalten Leicht fluchtig In der wasserigen Losung erzeugt salpetrige Saure einen roten, aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag von Nitrosoindolnitrat Aus alkoholischer Losung entstehen große rote Nadeln einer anderen Verbindung Die mit Salzsaure versetzte alkoholische Losung farbt Fichtenholz kirschrot Ozon oxydiert in Wasser verteiltes Indol zu Indigblau Das Pikrat bildet lange, rote, stark glanzende Nadeln Man arbeitet in alkoholischer Losung und nimmt moglichst wenig Pikrinsaure, dann sind die roten Nadeln nach dem Verdunsten des Losungsmittels leicht zu sehen, Zusatz von Alkalien bringt Indolgeruch hervor[874]

Nach Nonotte und Demanche versetzt man die zu prufende Losung mit 1 cm³ 0,1%iger Kalisalpeterlosung und mit 8 Tropfen konzentrierter Schwefelsaure Eine deutliche Rotfarbung (zumal beim Erwarmen) tritt noch bei einer Verdunnung von $^1/_4 \times 10^{-6}$ ein[875]

Benetzt man Watte oder besser Glaswolle mit konzentrierter Oxalsaurelosung und laßt Indoldampfe darauf einwirken, so entstehen rosa bis violette, charakteristische Farbentone Der Versuch gelingt z B mit einer Jasminblute, die man unter eine Glasglocke bringt (Verschaffelt, Gnezda)[876]

§ 78. Sechsgliedrige Heterocyclen mit 5 Kohlenstoffatomen.

1 Pyridin a) Farblose Flussigkeit von intensivem und charakteristischem Geruch Blaut feuchtes rotes Lackmuspapier In Wasser, Alkohol und Ather loslich Bildet an salzsaurehaltiger Luft weiße Nebel (vgl Nicotin) Salpetersaure, Chromsaure und Permanganat oxydieren nicht

b) Das Jodoplatinat[877] ist durch Zusatz der bekannten Mischung (Platinchlorid und Jodnatrium) bei Gegenwart von wenig Salzsaure zu erhalten Schwarze, kupferglanzende Stabchen und Spieße, auch Sterne, X- und H-Formen, Gitter

c) Sublimat[877], in Substanz in die schwach salzsaure Losung gebracht, bewirkt Ausscheidung eines „Doppelsalzes", das aus farblosen Nadeln und schiefwinkeligen Prismen besteht Ausloschungswinkel 10°, Subtraktionsfarben in der Langsrichtung Da die Bildung der Krystalle ziemlich langsam erfolgt, wird die Probe eine Zeitlang mit einem Uhrglaschen lose bedeckt beiseite gestellt

d) Jodjodkalium[877] bringt in Pyridinsalzen, z B im Sulfat, eine Fallung von braunen Tropfchen hervor Dieselben verwandeln sich (schones Schauspiel) nach und nach in Nadeln, welche zumeist H-Formen bilden und Pleochroismus (gelbbraun-dunkelbraun) zeigen

---

874 Hesse, B **34** (1901) 2923

875 Z f w Mikroskopie XXV, 361

876 Richters Referat S 251

877 Behrens-Kley, O A 155, wo noch weitere Pyridinreaktionen angegeben werden S auch Fr **43** (1904) 344

e) Goldchlorid und Bromnatrium erzeugen Prismen von kräftigem Pleochroismus, blaßgelb-rotbraun.

2. Picoline. Die Picoline sind in ihren Eigenschaften dem Pyridin sehr ähnlich, z. B. ist das Verhalten zu Platinchlorid und Natriumjodid wesentlich dasselbe. Behrens beschreibt zwar in seiner Anleitung eine Reihe von Einwirkungen, bemerkt aber später, daß es an guten Reaktionen für diese Basen fehle und man daher bemüßigt sei, die Oxydation zu den betreffenden Carbonsäuren durchzuführen.

3. Die Pyridinmonocarbonsäuren[878] zeichnen sich dadurch aus, daß sie beim Erhitzen mit Natronkalk Pyridin abspalten und gleich Basen mit Platinchlorwasserstoffsäure salzartige Verbindungen liefern. Von diesen Verbindungen sind die der Nicotin- und Isonicotinsäure leicht löslich, die der Picolinsäure ist schwerer löslich (monokline orangerote Krystalle)[879]. Besonders schwer löslich sind die Jodoplatinate. Sie stellen schwarze Prismen und Rauten dar, das der Picolinsäure besitzt Pleochroismus (rot-schwarz). a) Picolinsäure sublimiert leicht in Tröpfchen, die beim Anhauchen zu eisblumenartigen Gebilden erstarren. Das Kupfersalz ist an seiner Form (lange rhomboidale Täfelchen mit einem spitzen Winkel von 43°) und am schönen Pleochroismus (grau oder farblos-hellblau) kenntlich. (Reagens: festes Kupferacetat oder -sulfat.) Hübscher Projektionsversuch.

b) Nicotinsäure sublimiert leicht (aber bei höherer Temperatur als die vorige Säure), ohne charakteristische Gebilde zu liefern. Kupfersulfat fällt nicht. Das Chloroaurat bildet Blättchen, Kugeln und Stachelklumpen.

c) Isonicotinsäure sublimiert schon unter ihrem Schmelzpunkt (304°), die Sublimate bilden krautartige Gebilde wie bei der vorigen Säure. Schwer in Wasser löslich. Kupfersulfat fällt nicht, wohl aber erhält man mit dem Acetat Nadeln, Blätter und Prismen, konzentrierte Lösungen scheiden vorübergehend grüne Körner aus.

4. Piperidin, Hexahydropyridin. Farblose Flüssigkeit von pfefferartigem Geruch, leicht löslich in Wasser und Alkohol, reagiert alkalisch. Piperidin liefert nach Behrens[880] Krystallfällungen mit Platinchlorid und Jodnatrium (Rauten, Sechsecke oder schwarze bis blaugraue Haare[881]), mit Quecksilberchlorid, mit Quecksilberchlorid und Jodnatrium, endlich mit Chloranil. Im letzteren Fall wendet man Benzol als Lösungsmittel an, d. h. man betupft ein Blättchen Chloranil mit der fraglichen benzolischen Lösung, läßt eindunsten und sucht in der Nähe desselben nach prismatischen und blätterigen Krystallchen, von welchen die letzteren am einen Ende oft eine Art Schwalbenschwanzteilung aufweisen. Sie sind meist von kräftigem Pleochroismus (grün-gelbbraun), und zwar erscheint die erstere Farbe, wenn Längsrichtung des

---

[878] Behrens-Kley, O. A. 408.
[879] Ditscheiner, Z. f. Krystallogr. 5, 650.
[880] Behrens-Kley, O. A. 169, 211.
[881] In betreff Übersättigungserscheinungen siehe Behrens, mikrochemische Technik S. 34.

Krystalls und Hauptschnitt des Nicols parallel laufen Das Chloroaurat und Chloroplatinat sind schon langer bekannt, ersteres bildet rhombische, sechsseitige Tafeln, letzteres linsenformige Krystalle[882]

5 Coniin[883] Farblose Flussigkeit von betaubendem Geruch, in Wasser etwas loslich Reaktion alkalisch Rechtsdrehend Brechungsindex 1,45 Platin(IV)losungen (auch jodnatriumhaltige) scheiden zunachst Tropfchen ab, spater erhalt man Krystalle, und zwar bildet die Verbindung (Con HCl)$_2$PtCl$_4$+H$_2$O beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol tiefrote vierseitige Saulen Kaliumwismutjodid bildet orangerote Tafelchen, die einen spitzen Winkel von 43^0 oder von 55$^1/_2$^{0} aufweisen Schiefe Ausloschung (35^0 und 26^0) Chloranil gibt eine ahnliche Reaktion wie Piperidin Das Tartrat zeigt nach Bolland[884] die Brechungsindices 1,53 und 1,50 Das Pikrat bildet kleine Prismen, die bei 75^0 schmelzen[885]

6 Chinolin a) Farblose, stark lichtbrechende Flussigkeit (n_D=1,617) von charakteristischem Geruch In Wasser wenig loslich, leicht in Alkohol Sauren bilden Salze, welche meist in Wasser leicht loslich sind Laugen scheiden die Base aus diesen Losungen in Form von Tropfchen ab Auch Natriumhydrosulfit (NaHSO$_3$) lost leicht Chinolin lost Jod mit brauner Farbe unter Bildung von schlecht krystallisierenden Additionsprodukten

b) Jodoform bildet, mit Chinolin auf dem Objekttrager erwarmt, eine in prachtigen Nadeln krystallisierende Verbindung Falls die Abscheidung nach einiger Zeit nicht erfolgt, macht man einen Impfversuch Die Nadeln polarisieren sehr kraftig und zeigen gerade Ausloschung und Subtraktionsfarbe in der Langsrichtung

c) Gelbes Blutlaugensalz fallt aus salzsauren Chinolinlosungen die schon ofter erwahnten Rauten, welche in der Regel mit Stabchen und wurfelahnlichen Krystallen vermengt sind[886] Behrens[887] empfiehlt Fallung aus warmer, verdunnter Losung

d) Auch das Bichromat (z B aus Chromsaure und Chinolin + Wasser) krystallisiert in zwar mannigfaltigen aber doch ziemlich charakteristischen Formen, die bei Anstellung eines Parallelversuchs mit reinen Materialien einen guten Anhaltspunkt zur Erkennung der Base abgeben werden

7 Chinaldin a) Flussigkeit von chinolinahnlichem Geruch, die bei 246^0 siedet

b) Mit Jodoform erhalt man keine Additionsverbindung, das Reagens krystallisiert evtl aus dem heißen Tropfen unverandert aus

---

[882] Hjortdahl, Z f Krystallogr 3, 299, Zepharowich, Wien Akad-Ber 52 (1) 237

[883] Behrens-Kley, O A 204

[884] Bolland, l c

[885] Uber Unterscheidung von Coniin und Cadaverin s Bolland, M 29 (1908) 985

[886] Behrens-Kley, O A 159, wo auch weitere Krystallfallungen (mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid u a) erwahnt werden

[887] Fr 43 (1904) 345

c) Lost man in verdunnter Salzsaure und setzt ein Kornchen gelbes Blutlaugensalz zu, so entstehen die schon S 208 erwahnten Kuboide[887] Die Losung darf nicht zu konzentriert sein

d) Weitere Krystallfallungen liefern Platinchlorid (schwerer loslich als die Chinolinverbindung), Sublimat (prachtige Nadelbuschel) usw

8 Acridin Farblose Nadeln, welche leicht schmelzen und verdampfen Der Dampf reizt die Schleimhaute sehr (verursacht Niesen), beim Sublimationsversuch erhalt man teils Nadeln, teils Korner Sie lösen sich in Sauren, die Losungen fluorescieren grunblau und werden durch Pikrinsaure in kleinen, auch in heißem Wasser schwer loslichen Nadeln gefallt Behrens empfiehlt u a das Chlormercurat und das Sulfit[888]

§ 79. Alkaloide.

Uber die Mikrochemie der Alkaloide sollen die folgenden Zeilen nur einzelne wichtige Dinge bringen, die fur denjenigen bestimmt sind, der sich ganz im allgemeinen uber das Gebiet orientieren will Naheres ist in der speziellen Literatur zu suchen, wobei in erster Linie auf die schon oft genannten Werke von Molisch, Rosenthaler und Tunmann verwiesen sei

I Allgemeine Reaktionen[889] Die Alkaloidlosungen werden gefallt durch Tannin, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumcadmiumjodid, Kaliumwismutjodid, Phosphormolybdänsaure, Phosphorantimonsaure, Phosphorwolframsaure und Pikrinsaure In vielen Fallen konnen die Alkaloide aus den gebildeten Niederschlagen zuruckgewonnen werden Beispielsweise wird die Jodfallung nach dem Auswaschen in wasseriger, schwefeliger Saure gelost, man verdampft hernach auf dem Wasserbad um die uberschussige schwefelige Saure und den Jodwasserstoff zu vertreiben, und gewinnt damit (evtl nach dem Filtrieren) eine Losung, welche das Alkaloid als Sulfat enthalt — Ausgezeichnete Dienste leistet die Mikrosublimation (s § 16)

Behrens legt großen Wert auf solche Erkennungsformen, die sich zu Dauerpraparaten verarbeiten lassen Ohne die Berechtigung dieser Forderung schmalern zu wollen, mochten wir bemerken, daß man auch (selbst vorubergehende) Farbungsreaktionen dort nicht ganz außer acht lassen soll, wo sie leicht ausfuhrbar und charakteristisch sind und wo ihr Eintreten durch die Gegenwart von Verunreinigungen nicht allzusehr beeintrachtigt wird, wie dies bei Krystallfallungen leider ofters der Fall ist[890]

II Spezielle Reaktionen 1 l-Cocain[891] a) Weißes Pulver, das Chlorhydrat bildet Prismen Brechungsindices nach Kley[892] 1 62,

---

[888] Fr 43 (1904) 347

[889] Vgl Fresenius, Qual Analyse, 17 Aufl 771 ff, Behrens Fr 43 (1904) 333, Richters Referat S 240, Stephenson, Some Microchemical Tests for Alcaloids Philadelphia 1921 Uber β-Anthrachinonmonosulfosaure als Reagens s C 1926 I, 1865

[890] Uber den Nachweis von Strychnin und anderen Alkaloiden nach Pozzi-Escot s Z f w Mikroskopie XVIII 110 Vgl auch Dennstedt B 44 (1911) 15 Uber den Nachweis von Alkaloiden mittels Jodjodkalium Brom und Bromkalium s auch Siim-Jensen, Z f w Mikroskopie XVIII 111 Über die Wichtigkeit der Bestimmung der opt Eigenschaften s Wright, C 1916, II, 1071

[891] Vgl Behrens-Kley, O A 213, 284, woselbst auch weitere Krystallfallungen (mit Platinchlorid und Blutlaugensalz) angegeben sind Behrens betont zwar nicht ausdrucklich, daß sich seine Angaben auf die l-Base beziehen, doch hat er zweifellos mit dem gewohnlichen Handelspraparat gearbeitet [892] Fr 43 (1904) 160

1,50 Die Losung der freien Base in Chloroform (und die des Chlorhydrats in Alkohol) ist linksdrehend $[\alpha]_D^{20} = -16,4^0$ Schmelzpunkt 98^0 Fluchtig, sublimiert in Tropfchen, die bei Beruhrung mit Wasser erstarren, durch Lauge oder namentlich durch Bicarbonat aus den Salzen abgeschieden, erscheint die Base gleichfalls oft in Form von Tropfchen, die sich durch Impfung zur Krystallisation bringen lassen Die mit Bicarbonat versetzte Probe muß ubrigens langere Zeit erwarmt werden Die Krystalle stellen kurze Stabchen dar, auch Nadeln oder Keulen

b) Goldchlorid erzeugt charakteristische Dendriten und X-Formen, deren Individuen schiefe Ausloschung (9^0) und Additionsfarbe in der Langsrichtung zeigen Fur sehr kleine Mengen empfiehlt sich der Zusatz von Bromnatrium, wodurch man 0,04 μg Alkaloid nachweisen kann[893]

c) Ein geeignetes Reagens ist nach Senft, Grutterink u a $1^0/_0$iges Kaliumpermanganat, das in konzentrierten Losungen des Alkaloids violette, fast rechtwinkelige Blattchen liefert, die sich oft zu Gruppen zusammenfinden

d) Uber weitere Reaktionen s Rosenthaler[894]

2 Atropin[895] a) Nadeln, die bei 115^0 schmelzen und sich beim Sublimationsversuch ahnlich wie Cocain verhalten Brechungsindices nach Kley, l c 1,60, 1,58 Auch aus heißem Wasser oder nach Zusatz von Lauge oder Alkalicarbonat erfolgt zuerst Abscheidung im flussigen Zustand, der oft bis zur Impfung bestehen bleibt Die Krystalle sind lange, oft zu Drusen vereinigte Spieße, welche gerade Ausloschung und Additionsfarbe in der Langsrichtung zeigen

b) Zur weiteren Identifizierung empfiehlt Behrens u a den Zusatz von Jodkalium und Wasserstoffsuperoxyd und hierauf von Salzsaure oder anderen Sauren, z B Jodwasserstoff, Weinsaure, Chromsaure usw Es soll sich hierbei Jodatropin bilden, das mit den Sauren charakteristische Salze liefert Wenn man fur sorgfaltige Dosierung der Reagenzien sorgt und sich eine Reihe von Vergleichspraparaten herstellt, wird man wohl befriedigende Resultate erzielen

c) Schoorl[896] erhitzt mit einem Tropfen Natronlauge, laßt die Dampfe auf einem Objekttrager kondensieren, setzt Salzsaure zu, laßt eintrocknen, lost in einem Tropfen Wasser und fugt Jodkalium zu es entstehen Nadeln und Rauten von 10—50 μ Große, welche jodwasserstoffsaures Tropin darstellen

d) Ubergießt man ein Kornchen Atropin mit einer Mischung von 1 Vol Perhydrol (Merck) mit 10 Vol konzentrierter Schwefelsaure, so farbt sich das Alkaloid nach $^1/_2$ Minute intensiv laubgrun Homatropin und Cocain zeigen die Reaktion gleichfalls Weit empfindlicher ist die Reaktion mit p-Dimethylamidobenzaldehyd (2 g Aldehyd + 6 g konzentrierte Schwefelsaure + 0,4 g Wasser) Man erhalt beim Erwarmen eine intensive Rotfarbung, die sich noch mit 0,2 μg einstellt Hyoscyamin und Skopolamin reagieren in gleicher Weise, Homatropin, Tropacocain und Cocain dagegen nicht (Wasicky)[897]

e) Vergleichsweise sei erwahnt, daß die Reaktion aufs menschliche Auge auch etwa 0 2 μg Atropin erfordert

3 Morphin[898] a) Rhombische Krystalle, welche sublimiert werden konnen Brechungsindices 1,63 und 1,62 (Kley, l c) Schwer in Wasser

---

[893] Vgl Sonnie-Moret, C 1893, I, 859, wo außerdem die Reaktion mit Pikrinsaure empfohlen wird S auch Wasicky, Z d Allg Osterr Apoth-Ver 1919, Nr 2, Walrand, C 1923, II, 224

[894] Mch II (1924) 121 oder Rosenthaler 733

[895] Behrens-Kley, O A 216

[896] Chem Zentralbl 1901, II 560

[897] Fr **54** (1915) 393 Vgl namentlich Eder, daselbst **58** (1919) 233.

[898] Behrens-Kley, O A 235

loslich, leicht in Lauge, kaum in Ather Die Losung des Acetats wird beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt Alkalische Losungen versetzt man mit kohlensaurem Ammonium es entstehen evtl nach dem Erwarmen Krystalle, welche entweder rechteckige Tafelchen darstellen oder auf Aggregate derselben zuruckgefuhrt werden konnen Gerade Ausloschung, Subtraktionsfarbe in der Langsrichtung

Saure Losungen werden mittels Bicarbonat oder Soda gefallt, die Mannigfaltigkeit der Krystallformen laßt eine Beschreibung kaum zweckmaßig erscheinen Man findet Pyramiden, Prismen, Kombinationen der beiden, ferner nachahmende Gestalten, wie Nadeln, Sterne, Tonnen usw Ubersattigungserscheinungen sind haufig

b) Versetzt man eine essigsaure Losung von Morphin mit Jodjodkalium, so entsteht Morphintetrajodid als feine Tropfchenfallung welche sich nach einer Weile in tiefrotbraune Dendriten verwandelt Gelingt es, großere Krystallchen zu erhalten, so sehen sie (nach Behrens) wie Silberbichromat aus Bei der Ausfuhrung der Reaktion ist ein Uberschuß von Jodkalium anzuwenden

c) Verreibt man 0,1 g molybdansaures Ammon mit 1 cm^3 konzentrierter Schwefelsaure und bringt ein Kornchen Morphin in dieses Reagens, so erhalt man eine violette Farbung, welche nach und nach durch braun nach grun und blau umschlagt Leider ist diese sehr empfindliche Reaktion nur bedingungsweise entscheidend, da auch z B Phloridzin, Salicin und Digitalin ahnliche Farbungen hervorrufen[899]

4 Narcotin[900] kann aus den Losungen seiner Salze nicht nur durch Zusatz von Soda, sondern auch mittels Natriumacetat abgeschieden werden Ebenso zerfallt das essigsaure Salz bei langerem Stehen oder beim Kochen seiner wasserigen Losung Langsam, z B mittels Soda abgeschieden, stellt das Alkaloid rhomboidal umgrenzte Tafelchen dar, welche gerade Ausloschung und Subtraktionsfarbe in der Langsrichtung aufweisen Brechungsindices 1,69, 1,50 (Kley, l c) Bei rascher Abscheidung erhalt man zierliche Nadelbuschel Konzentrierte Schwefelsaure lost die Base anfangs mit grunlichgelber, bald danach mit rein gelber Farbe Beim Erwarmen wird die Losung erst orange spater bilden sich vom Rande ausgehend blauviolette Streifen Bei der Verdampfungstemperatur der Schwefelsaure stellt sich unrein rotviolette Farbe ein[901] Narcotinkrystalle werden durch Jodkalium und Wasserstoffsuperoxyd gelb gefarbt ohne Dichroismus zu zeigen (H Behrens, l c) Zum Unterschied von Morphin in Benzol loslich[902]

5 Chinin[903] a) Nadeln, die sich in Wasser sehr schwer leicht in Alkohol, maßig in Ather losen Brechungsindices 1 58 1 57 (Kley l c) Alkalien oder Carbonate fallen meist nur feinpulverige Niederschlage die schwer zur Krystallisation zu bringen sind In Sauren z B verdunnter Schwefelsaure, losen sie sich zu prachtig blau fluorescierenden Flussigkeiten auf Dieses Merkmal wird in Verbindung mit ein paar allgemeinen Alkaloidreaktionen in der Regel ausreichen nur mag erwahnt werden, daß z B die Gegenwart von viel Halogenwasserstoff oder von Natriumthiosulfat die Fluorescenz aufhebt Linksdrehend $[\alpha]_D^{15} = -158 2^0$ in absolutem Alkohol

b) An Krystallfallungen benutzt Behrens noch u a das normale Sulfat (ziemlich schwer losliche Nadeln) und den Herapathit (Jodchinin-

---

[899] Fresenius, Qual Anal 16 Aufl, S 570, s daselbst noch weitere Farbreaktionen, ferner Beilsteins Handbuch

[900] Behrens-Kley, O A 242

[901] Fresenius, Qual Analyse S 577

[902] Uber weitere Farbungsreaktionen s Labat, C 1909, II, 759

[903] Behrens-Kley, O A 253, s auch Wherry und Yanovsky, C 1918, II, 762, 1919, I, 849

sulfat) Ohne auf die verschiedenen Vorschriften[904] zur Darstellung des letzteren genauer einzugehen, bemerken wir, daß man in Anlehnung an das von Behrens zuletzt angegebene Verfahren sehr leicht gute Krystalle erhält Es wird ein langer Tropfen aus Wasser, Alkohol und einer Spur Schwefelsäure gemischt und in das eine Ende etwas Jod, in das andere etwas von der Probe eingeführt Damit der Tropfen nicht reißt, kann man einen Glasfaden einlegen Der Objektträger wird hierauf eine Zeitlang, z B 5—30 Minuten, mit einer Glocke bedeckt sich selbst überlassen Es entstehen Rauten, Prismen und daraus zusammengesetzte Aggregate von höchst bemerkenswertem Pleochroismus (farblos oder gelblich-violettbraun oder schwarz)

c) Die sehr empfindliche Thalleiochinreaktion (Grünfärbung mit Chlorwasser[905] und Ammoniak) sei ebenfalls erwähnt

6 Strychnin[906] a) Krystallisiert in vierseitigen Prismen, die nicht nur in Wasser, sondern auch in Alkohol sehr schwer löslich sind Brechungsindices 1,73, 1,63 (Kley, l c) Um Krystalle des freien Alkaloids aus den Lösungen eines Salzes zu bekommen, dürfen sie nicht zu konzentriert sein, auch sollen sie keine freie Säure enthalten Aus etwa zehntelprozentigen Lösungen fällt Natriumcarbonat kurze Täfelchen des rhombischen Systems, auch lange Nadeln werden öfter erhalten, welche teils aus kleinen Individuen aufgebaut, teils völlig homogen erscheinen Konzentriertere Lösungen liefern oft nur pulverige Fällungen

b) Verdünnte Schwefelsäure fällt schöne Sterne und flache Nadeln, welche gerade Auslöschung und Subtraktionsfarbe in der Längsrichtung zeigen

c) Konzentrierte Schwefelsäure und Kaliumbichromat bilden prächtig violette Färbung, man bringt je ein Körnchen der beiden Substanzen nebeneinander auf den Objektträger, stellt ein und läßt ein Deckgläschen darauf fallen, auf welchem sich der Schwefelsäuretropfen befindet Die Reaktion gelingt auch bei Gegenwart von Brucin, wenn seine Menge die des Strychnins nicht erheblich, z B um das 40fache, übertrifft, dagegen kann Chinin die Reaktion beeinträchtigen oder verhindern (Filippi[908]) Hat man feine Sublimate von Strychnin zu prüfen, so benetzt man sie mit Bichromatlösung, saugt mittels Filtrierpapier ab und setzt dann die Schwefelsäure zu (R Eder[908a]) Ceroxydoxydulhydrat verhält sich dem Bichromat ähnlich[907]

7 Brucin[909] krystallisiert in Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol viel leichter als Strychnin lösen (z B in 320 T Wasser gegen 6000 T beim Strychnin), sie zeigen gerade Auslöschung und Additionsfarbe in der Längsrichtung Brechungsindices 1,66, 1,48 (Kley, l c) Zur Abscheidung empfiehlt sich Ammoniak, welches die charakteristischen Büschel in nicht zu konzentrierten Lösungen ziemlich sicher hervorruft Konzentrierte Schwefelsäure, welche etwas Salpetersäure enthält[910], bewirkt, daß sich die Probe erst vorübergehend rot, dann orange färbt Ebenso erzeugt Salpetersäure (1 1) eine rote, bzw orange Färbung Will man die Reaktion mit Zinnchlorür verwerten, so bringt man die mit Salpetersäure versetzte Probe zu-

---

[904] Behrens-Kley, l c 254, mikrochem Technik 30, Fresenius Qual Anal S 580

[905] Ch H La Wall empfiehlt Bromwasser C 1913, I, 67

[906] Behrens-Kley, O A 224, Lehmann, Mol-Physik II, 542

[907] Über eine weitere empfindliche Farbenreaktion vgl Malaquin, C 1910, I, 577 S auch Denigès, Fr 51 (1912) 158

[908] C 1916, II, 604

[908a] Mikrosublimation S 50, Diss Zürich 1912

[909] Behrens-Kley, O A 228

[910] Fresenius, Qual Anal 589 Man mischt z B 6 Tropfen HNO_3 von 1,25 spez Gew mit 100 cm³ Wasser und läßt 10 Tropfen dieser Säure zu 12 cm³ konz Schwefelsäure fließen

erst auf dem Wasserbad zur Trockne, hierauf wird auf den noch heißen Objektträger rasch eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür gebracht. Die eintretende Violettfärbung vergeht schnell. Die Krystallfällungen (mit Platinchlorid, Sublimat, Bichromat und Blutlaugensalz), welche Behrens anführt, geben nur bei reinen Lösungen einwandfreie Resultate. Man wird also, wenn irgend möglich, eine Trennung von Brucin und Strychnin anstreben. Sie ist z. B. mittels kalten, absoluten Alkohols möglich, welcher, wie erwähnt, Brucin aufnimmt. Wasicky erhielt mit Pikrolonsäure sehr schöne Ergebnisse[910a].

8. Nicotin. a) Bildet eine farblose Flüssigkeit, die unangenehm, aber in reinem Zustand nicht nach Tabak riecht und an der Luft bald braun wird. Sie mischt sich mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln, reagiert alkalisch und raucht bei Annäherung eines in Salzsäure getauchten Glasstabes[911]. Konz. Kali fällt Tröpfchen aus der wässerigen Lösung.

b) Als charakteristisch führte Behrens ursprünglich namentlich das Bromoaurat an, später werden das Bromo- und Jodoplatinat empfohlen[912]. Wir möchten von diesen beiden dem ersteren den Vorzug geben, da das letztere, wie auch Behrens hervorhebt, nur aus sehr stark verdünnten Lösungen in deutlichen Krystallen erhalten werden kann.

c) Das Salicylat besitzt die Brechungsindices 1,635 und 1,545 (Bolland, l. c.).

Quantitative Bestimmung (Reinigung) von Alkaloiden nach C. A. Yllner[913]. Die nach dem gewöhnlichen Gang erhaltenen alkaloidhaltigen Schmieren werden mit einigen Tropfen Salzsäure unter Erwärmen in 1 cm³ Wasser gelöst und die Lösung durch ein Wattebauschchen filtriert. Das in einem kleinen Reagensglas aufgefangene Filtrat wird mit einem kleinen Überschuß von Kaliummercurijodid (1,35 g $HgCl_2$, 5 g KJ, 100 g H_2O) gefällt, zentrifugiert, die klare Lösung entfernt. Der Niederschlag wird mit einem großen Überschuß von trockenem Aceton versetzt, wobei nur die Hg-Verbindungen der Alkaloide in Lösung gehen. Man zentrifugiert und zieht die klare Lösung in einen Schütteltrichter ab, wo man mit Natronlauge versetzt und dreimal mit Äther ausschüttelt. Zur Entfernung des in geringer Menge in den Ätherextrakt übergegangenen Quecksilbers wird jener mit 2 Tropfen Natriumsulfid und 2 Tropfen Sodalösung bei Gegenwart von $CHCl_3$ und 1 bis 2 cm³ Wasser gefällt, dann 3 mal mit $CHCl_3$ ausgeschüttelt, durch Papier in ein Destillationskölbchen filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Alkaloid bleibt rein zurück und kann nach Verweilen im Vakuumexsiccator gewogen werden. Über Schwierigkeiten bei Anwesenheit von Morphin vgl. das Original.

[910a] Fr. 56 (1917), 125.

[911] Soll diese Reaktion zum Gegenstande eines mikrochemischen Versuches gemacht werden, so benutzt man z. B. die Gaskammer. Ein Tröpfchen 10%ige Salzsäure kommt auf den unteren Objektträger, ein Tröpfchen Nicotin auf den oberen bzw. auf ein Deckglas. Schickt man konzentriertes Bogenlicht von der Seite in die Kammer, so sind Spuren von „Rauch" leicht sichtbar zu machen. Im Mikroskop ist eine prächtige „Ultra"-Erscheinung und lebhafte Brownsche Bewegung zu sehen. Bei Verwendung eines hohlgeschliffenen Objektträgers kann auch der Dunkelfeldkondensor benutzt werden. Selbstverständlich gelingt der Versuch auch mit anderen flüchtigen Basen, z. B. Piperidin; wer ihn ausführt, wird über seine Schönheit ebenso erfreut sein, wie über das lange Anhalten der Erscheinung. Verfügt man beim binokularen Instrument über die entsprechende Vergrößerung, so ist der Anblick besonders hübsch. Vgl. O. Lehmann, Z. f. Krystallogr. 10, 334, und namentlich H. Molisch, Z. f. w. Mikroskopie XXIV, 97.

[912] Org. T. III, 51 (1896), Fr. 43 (1904) 347, s. a. Tunmann, C. 1919, II, 227.

[913] C. 1924 II, 92, Original: Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 9 Nr. 6. Über Mikrotitration von Alkaloiden s. Söderberg, C. 1918, II, 316.

§ 80. Harze und Glucoside[914].

1. Abietinsaure[915] bildet Blattchen oder monokline Krystalle, welche sich in Alkohol und Ather auflosen. Die Losung in Choroform (+ wenig Essigsaureanhydrid) wird durch wenig konz. Schwefelsaure erst purpurrot, dann blau. Die Salze sind meist amorph. Uber den Nachweis von Harzen mittels Alkannatinktur und Kupferacetat vgl. die Werke uber botanische Mikrochemie.

2. Amygdalin[916]. Rhombische Saulen (aus Wasser) unloslich in Ather, schwer loslich in Alkohol, kaltes Wasser lost 1/12, siedendes jede Menge. Emulsin (wasseriger Auszug von sußen Mandeln) zerlegt in Blausaure, Benzaldehyd und Glucose, ebenso Kochen mit verdunnter Salzsaure. Dieses Verhalten kann nach Rosenthaler zum lokalisierten Nachweis verwendet werden, da die freigemachte Blausaure Jodstarke entfarbt[917]. Kaliumpermanganat bildet Benzoesaure. Konz. Schwefelsaure erzeugt eine carmoisinrote Farbung, die beim Eingießen in Wasser verschwindet.

3. Tannin, Gallusgerbsaure bildet eine farblose, amorphe, meist schuppige Masse, welche sich in Wasser leicht, schwerer in Alkohol, kaum in Ather lost. Beim Kochen mit verdunnten Sauren entsteht Gallussaure und Glucose. Behrens[918] benutzt ein Gemisch von Salzsaure und Wasser (2 : 1), schließt in ein Rohrchen ein und erhitzt eine Stunde auf 100° oder 10 Minuten auf 110°. Beim trockenen Erhitzen erhalt man ein Sublimat, das wesentlich aus Pyrogallol besteht.

Eisenchlorid fallt dunkelblau, Leimlosung bringt einen schmutzig weißen Niederschlag hervor. Uber weitere, zumal botanisch-chemische Reaktionen vgl. die Literatur[916].

§ 81. Eiweißarten.

Bei der ungeheuer großen Zahl von Farbungs- und Fallungsreaktionen und dem Mangel an krystallisierten Erkennungsformen konnen wir nur eine sehr kleine Auswahl allgemeiner Reaktionen bringen[919]. Eine exakte Unterscheidung der makrochemisch dargestellten Proteinstoffe ist auf mikrochemischem Wege derzeit nicht moglich.

a) Jodlosung, z. B. Jodjodkalium, bringt an Proteinkorpern je nach der Konzentration gelbe bis braune Farbungen hervor, Albuminlosungen werden zunachst nicht gefallt, wohl aber auf Zusatz von Essigsaure. Eine sehr empfindliche Reaktion. Auch die ubrigen sog. Alkaloidreagenzien (s. § 79) fallen Eiweißlosungen, nur Tannin soll als mikrochem. Reagens ausgeschieden werden.

b) Konzentrierte Salpetersaure liefert eine gelbe Farbung („Xanthoproteinreaktion"), man dampft auf dem Objekttrager ab und betupft hierauf mit Ammoniak oder Lauge, wodurch die Farbung an Intensitat gewinnt. Zahlreiche Harze, Alkaloide, auch Tyrosin zeigen ein ahnliches Verhalten.

c) Millons Reagens (s. § 69) gibt in der Kalte eine ziegel- oder rosarote Farbung, welche beim Erwarmen intensiver wird. Empfindlich, aber bekanntlich nicht sehr charakteristisch.

d) Raspails Reagens (konz. Schwefelsaure und konz. Rohrzuckerlosung, welche gleichzeitig zugesetzt werden) farbt Proteinstoffe rosenrot bis violett.

---

[914] Richters Referat S. 230.

[915] Beilsteins Handb.

[916] Beilsteins Handb., Molisch, Mikrochem. d. Pflanze, Richters Referat 237.

[917] C. 1922, IV, 1124 u. C. 1923, I, 256.

[918] Behrens-Kley, O. A. 384.

[919] Man vergl. vor allem die bekannten Werke von H. Molisch, Schneider-Zimmermann und Richters Referat.

e) Kupfersulfat und Lauge geben eine violette Lösung („Biuretreaktion") Man fugt zur gelosten oder gepulverten Probe zuerst uberschussige Lauge, darauf wenig sehr verdunnte Kupfervitriollösung und sorgt jedesmal fur gute Durchmischung Axiale Durchleuchtung der Capillare nach § 18

f) Wird ein Proteinkorper erst 24 Stunden[920] in die alkoholische Losung eines Aldehyds gelegt und hierauf in ein Gemisch gleicher Raumteile konz Schwefelsaure und Wasser, welches ein wenig Ferrisulfat enthalt, so farbt er sich Die Farbung ist eine verschiedene, je nach der Natur des Aldehyds und der des Eiweißkorpers Salicylaldehyd, Anisaldehyd und Vanillin bewirken z B bei Huhnereiweiß das Auftreten von rot, violett, bzw blauviolett

g) Man bringt das zu untersuchende Objekt zuerst eine Stunde lang in 0,1%iges Ammoniak, hierauf fur 12 Stunden in eine Losung, welche 10% gelbes Blutlaugensalz und 5% Essigsaure enthält, wascht mit kaltem Wasser und laßt schließlich 12 Stunden in nicht zu verdunnter Eisenchloridlosung liegen Eiweißhaltige Schnitte erscheinen an der betreffenden Stelle kraftig blau gefarbt,

h) Uber die Ninhydrinreaktion vgl § 60

i) Verdauungsversuch Das Objekt (z B eine Fibrinflocke oder koaguliertes Huhnereiweiß) wird in 0,2%ige Salzsaure gelegt, welcher man [1 8] Pepsin-Glycerin zusetzt Man digeriert die Probe einige Stunden bei 40° C und sieht dann nach, ob der Eiweißkorper in Losung gegangen ist A Noll trennt auf solche Weise Eiweiß und Fett[921] Wichtig ist es, den Kontrollversuch ohne Pepsin anzustellen

k) Wilh Ostwald[922] empfiehlt zum Nachweis von Eiweiß (in Farbenmischungen) folgendes Farbeverfahren Die Probe wird auf dem Objekttrager einige Minuten in Wasser liegen gelassen und dann herausgefischt Nun dampft man, z B auf einem heißen Blech, ein und erhitzt einige Minuten lang so weit, daß das Eiweiß sicher koaguliert wird, schließlich bringt man auf die Stelle, wo der Tropfen gewesen, eine starke Losung Sauregrun oder Jodeosin Nach einigen Augenblicken wird ausgewaschen und gepruft Man kann auf diese Weise 0,005 bis 0,01 μg Eiweiß entdecken Leim und Casein verhalten sich dem Farbstoff gegenuber analog[923]

Uber quantitative Eiweißbestimmung vgl die Literatur[924]

---

[920] Diese Vorschrift bezieht sich auf Schnitte Fur gewohnliche Proben genugt eine Viertelstunde und weniger Auch kann man ebensogut die fragliche Probe mit dem Sauregemisch und einem Kornchen Vanillin usw zusammenbringen

[921] C 1913, II, 381

[922] Ikonoskopische Studien, Ber d Preuß Akad d W 1905 I 167

[923] Vgl hierzu außer dem in § 77 zitierten Werk Raehlmanns auch noch E Raehlmann, Uber die Maltechnik der Alten Berlin 1910 und Pflugers Archiv **112** (1906) 128

[924] Hoppe-Seyler-Thierfelder 838 Bang Mikrometh 23 40, Mandel und Steudel, Minimetr M 31, Pincussen Mikrometh 61 Rona und Kleinmann, C 1924 I, 79 u a

Alphabetisches Sachregister.

(Seitenzahlen Vgl auch die Tabellen S 125—138)